

Année 1966

N° d'Ordre : 239

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Michel FOURNIER

Ingénieur Chimiste E.S.C.I.L.

Licencié ès-Sciences

Première Thèse

ETUDE de la DESHYDRATATION CATALYTIQUE des CÉTONES et ALCOOLS γ -ETHYLÉNIQUES

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 29 Octobre 1966 devant la Commission d'Examen :

M. J. COLONGE Président

MM. J. CHOPIN

G. DESCOTES

L. de MOURGUES Membres du Jury

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Michel FOURNIER

Ingénieur Chimiste E.S.C.I.L.

Licencié ès-Sciences

Première Thèse

ETUDE de la DESHYDRATATION CATALYTIQUE
des CÉTONES et ALCOOLS γ -ETHYLÉNIQUES

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 29 Octobre 1966 devant la Commission d'Examen :

M. J. COLONGE Président

MM. J. CHOPIN

G. DESCOTES

L. de MOURGUES Membres du Jury



DOYENS HONORAIRES

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

DOYEN

M. BRACONNIER

ASSESSEURS

MM. MESNARD
BOIDIN

PROFESSEURS

MM. LONGCHAMBON
PRETTRE
COURTY
KUHNER
MALECOT
PARIS
AUMERAS
COLONGE
JANIN
FLANDRIN
BERNARD
DUFAY Jean
NIGON
GAUTHIER Henri
WAUTIER
CHOPIN
CUEILLERON
BRACONNIER
EYRAUD Charles
SARAZIN
BOIDIN
PERES
MESNARD

Minéralogie
Chimie Industrielle
Chimie-Physique
Botanique
Mécanique rationnelle et appliquée
Chimie minérale
Chimie générale II
Chimie organique
Physique générale
Géologie appliquée
Physique Industrielle
Astronomie
Zoologie expérimentale
Géologie générale
Zoologie
Chimie biologique
Chimie
Calcul différentiel et intégral
Chimie-Physique appliquée
Physique nucléaire
Microbiologie et Mycologie
Physiologie
Electronique

GRANDMONTAGNE
 BOUTILLIER
 LAFOUCRIERE
 DREUX
 TEICHNER
 PAVANS de CECCATTY
 MERLIN
 DUFAY Maurice
 PHILBERT
 COHEN-ADAD
 DAVID Louis
 CHANEL
 MAURY
 DEPRAZ
 GAUTHIER Jean
 GAUME
 UZAN
 LEGAY

Physique
 Minéralogie
 Physique nucléaire théorique
 Chimie organique
 Chimie Industrielle
 Zoologie
 Chimie analytique
 Physique de l'Atmosphère
 Physique nucléaire
 Chimie
 Géologie générale
 Psychophysiologie
 Méthodes Mathématiques de la Physique
 Physique nucléaire
 Chimie
 Physique expérimentale
 Physique S.P.C.N.
 Biologie animale

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.FERON
 LAFORGUE
 CHENEVOY
 GINET
 ASCH
 MICHEL Pierre
 Me MAITROT
 GEVIN
 PONASSE
 d'INCAN
 LEFEBVRE
 PERNET
 CHERY
 BERGEON
 Mle GAUTHERON
 DESCOTES
 ERBEIA
 Mme ERICSON
 LEMOIGNE
 MARTEL
 MATHIEU
 MICHEL Georges

Mathématiques
 Physique
 Géologie appliquée
 Zoologie
 Physique
 Minéralogie
 Physique
 Géologie générale
 Mathématiques
 Physique C.S.U.
 Mathématiques
 Mathématiques
 Physique
 Physique C.S.U.
 Chimie biologique
 Chimie organique
 Physique
 Physique générale
 Botanique
 Mécanique
 Mécanique des fluides
 Biochimie

MAITRES DE CONFERENCES

MM. PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
SCHMITT	Physique C.P.E.M.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle CALAIS	Mathématiques
GUSAKOW	Physique
Mle THOMAS	Chimie minérale
COLOBERT	Physiologie
AUBIN	Analyse numérique
BUCHWALTER	Mathématiques
BOUZON	Mathématiques C.S.U.
COSNIER	Psychophysiologie
Mle LAMOURE	Biologie végétale
PORTHAULT	Chimie C.S.U.
VALLET	Chimie macromoléculaire

MAITRE DE CONFERENCES ADJOINT

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

CONSEILLER ADMINISTRATIF

M. BURNET

SECRETAIRE PRINCIPAL HONORAIRE

M. ROUX

A MON MAITRE
MONSIEUR LE PROFESSEUR J. COLONGE
DIRECTEUR
DE L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON
TITULAIRE DE LA CHAIRE DE CHIMIE ORGANIQUE
A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON

Hommage de profonde admiration et de respectueuse gratitude.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR G. DESCOTES
CHEF DE LABORATOIRE
A L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON

En témoignage de ma bien vive reconnaissance .

A MES PARENTS

A MA FEMME

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

Le présent travail a été effectué de 1962 à 1966 dans les Laboratoires de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Lyon.

Avant de l'exposer, nous tenons à exprimer à Monsieur le Professeur J. COLONGE, notre profonde et respectueuse reconnaissance pour la sollicitude avec laquelle il nous a sans cesse conseillé.

Qu'il nous soit permis d'adresser nos plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur G. DESCOTES pour la bienveillante attention avec laquelle il a constamment dirigé nos recherches.

Nous sommes heureux de remercier Monsieur le Professeur J. CHOPIN et Monsieur L. de MOURGUES, Maître de Recherches au C.N.R.S., pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre Jury.

Cette étude a pu être entreprise et conduite à sa fin grâce à l'appui matériel de la Société PROGIL. Nous exprimons toute notre gratitude à Messieurs DEGEORGES, FILLET et JAYMOND, Directeurs du Centre d'Etudes et de Recherches.

Nous n'oublions pas ce que nous devons à Messieurs les Professeurs de l'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON dont l'enseignement et les conseils nous ont été précieux.

Nous tenons à remercier le personnel du laboratoire de Microanalyse C.N.R.S. de la Chaire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Lyon et plus particulièrement Monsieur R. SEMET pour sa collaboration amicale et dévouée.

Nous remercions également le personnel du Service de Résonance Magnétique Nucléaire et plus particulièrement Monsieur DELMAU, dont l'aide nous a été précieuse au cours de notre travail.

Puissent enfin tous nos camarades de Laboratoire trouver ici le témoignage de notre sincère amitié pour le climat de travail amical que tous ont su créer.

INTRODUCTION

L'étude de la déshydratation en phase liquide homogène des cétones et alcools γ - éthyléniques avait permis de montrer (2,4) divers processus d'échanges d'ions hydrures et de dismutation qui se traduisent par des réactions d'isomérisation et d'aromatisation. L'influence des substituants sur la chaîne éthylénique était ainsi précisée et abordée dans le cas des aryl carbinols γ - éthyléniques.

L'objet de ce travail était de réaliser ces mêmes déshydratations en phase vapeur sur divers types de catalyseurs hétérogènes et d'orienter éventuellement, selon les conditions expérimentales, les processus réactionnels précédemment mis en évidence.

L'exposé de nos travaux sera divisé en deux parties :

- Etude de la déshydratation catalytique sur alumine. des cétones γ - éthyléniques.

- Etude du traitement catalytique sur alumine et silice - alumine des alcools γ - éthyléniques et de la cyclodéshydratation d'aryl carbinols γ -éthyléniques secondaires.

PREMIERE PARTIE

PREPARATION ET CYCLODESHYDRATATION CATALYTIQUE
DE CETONES γ - ETHYLENIQUES SUR ALUMINE

CHAPITRE I

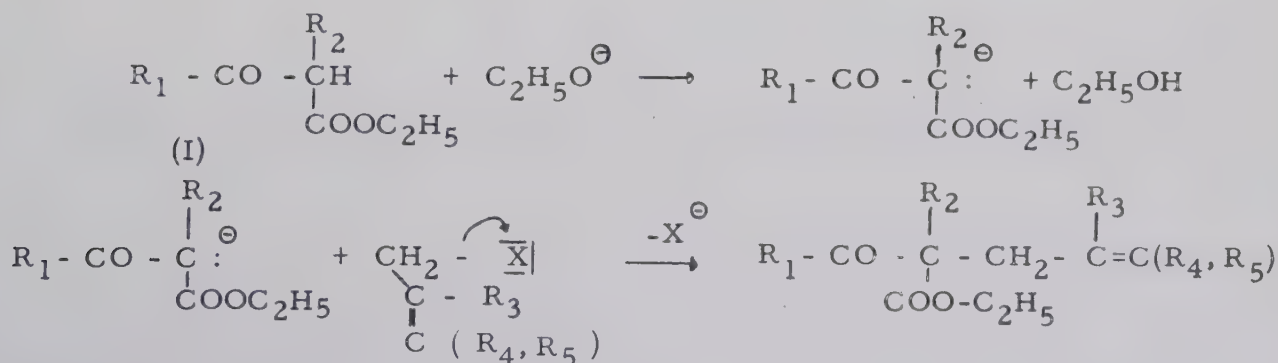
PREPARATION DE CETONES γ - ETHYLENIQUES

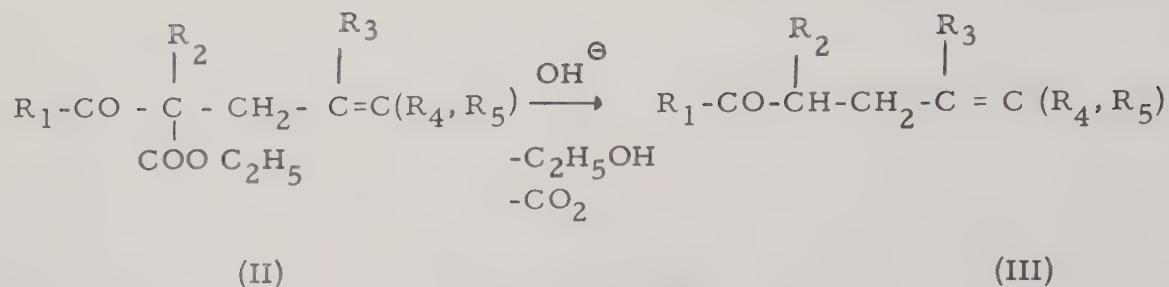
PARTIE THEORIQUE

Les méthodes de préparation des cétones γ -éthyléniques peuvent être classées en deux groupes :

1° - Condensation d'halogénures allyliques sur les esters β -cétoniques substitués ou non (I) .

Appliquée à la synthèse de la méthyl-⁶heptène-⁵one-² par NAZAROV (1), cette réaction a été généralisée par COLONGE, DESCOTES et MUGNIER (2) à un grand nombre de cétones γ - éthyléniques (III). Les réactions qui se produisent sont les suivantes :

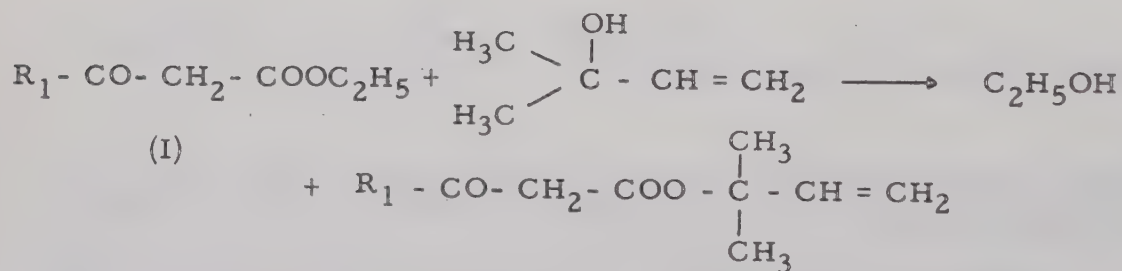




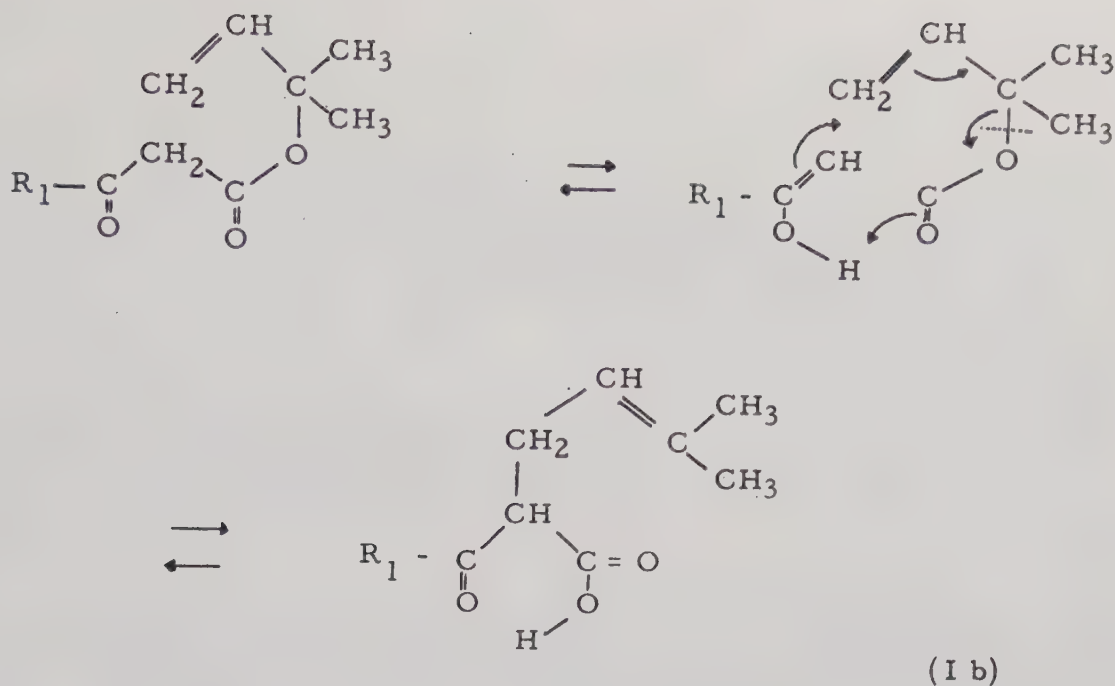
2° - Application de la réaction de CARROL aux esters β - cétoniques (I) substitués ou non avec les alcools α -éthyléniques tels que le méthyl-2 butène-3 ol-2 .

Cette réaction signalée la première fois par M.F. CARROL (3) a été généralisée notamment par COLONGE et BRUNIE (4) puis, par COLONGE, DESCOTES et MUGNIER (2) pour une grande variété de cétones γ - éthyléniques. Le mécanisme élaboré par KIMEL et COPE (5) repose sur des transpositions moléculaires comportant trois étapes:

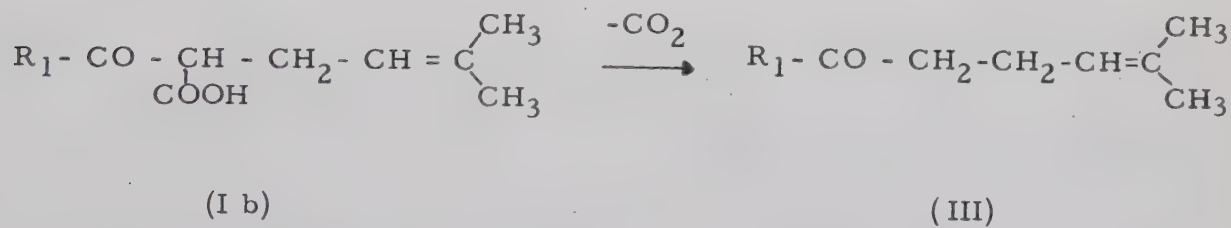
a)- Alcoolyse, initiée par l'isopropylate d'aluminium jouant le rôle de catalyseur, conduisant à un nouvel ester acétyl acétique substitué.



b)- Transposition de l'ester (I a) en acide acétyl acétique substitué (I b) en passant intermédiairement par la forme énolique de l'ester (I a) .



c)- Décarboxylation de l'acide β - cétonique (I b) conduisant à la cétone γ - éthylénique (III).



PARTIE EXPERIMENTALE

Au cours de notre travail, les cétones γ -éthyléniques suivantes ont été utilisées :

- l'heptène-5 one-2
- la méthyl-6 heptène-5 one-2 : produit commercial
- la diméthyl-5,6 heptène-5 one-2 : produit dont nous disposons
- l'éthyl-5 méthyl-8 nonène-7 one-4
- la phényl-1 méthyl-5 hexène-4 one-1

I - Utilisation de la première méthode.

Nous avons ainsi préparé l'heptène-5 one-2 et l'éthyl-5 méthyl-8 nonène-7 one-4 .

A - Préparation des esters β -cétoniques correspondants (II)

Nous disposons des matières premières suivantes :

d'une part, l'acétyl acétate d'éthyle
l'éthyl-2 butyryl-2 acétate d'éthyle

d'autre part, le Bromure de crotyle
le Bromo-1 méthyl-3 butène-2

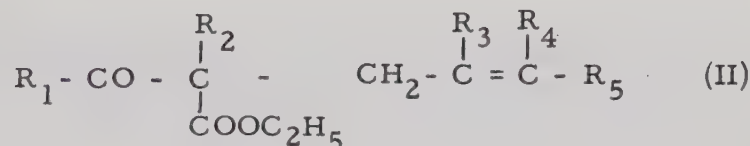
Mode opératoire général

On prépare la solution d'éthylate de sodium en ajoutant par petites fractions 46 g (2 moles) de sodium dans 800 ml d'éthanol absolu. On coule rapidement sous agitation l'ester β -cétonique (2 moles), puis goutte à goutte le dérivé halogéné (2,2 moles-excès 10 %). On prolonge l'agitation durant 2 heures et on chauffe ensuite au bain-marie pendant 5 à 6 heures.

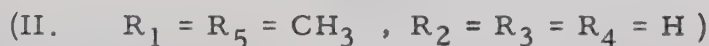
On chasse l'alcool et le résidu est repris par le minimum d'eau afin de dissoudre le sel minéral formé.

L'ester est décanté et la phase aqueuse extraite à l'éther. Après lavage de la phase étherée jusqu'à neutralité, on sèche sur sulfate de sodium anhydre et on évapore l'éther. Par distillation fractionnée, on isole l'ester β -cétonique substitué.

Résultats expérimentaux



1. (Butène-2₂yl)-2 butanone-3 oate d'éthyle



<u>Réactifs</u>	Acétyl acétate d'éthyle	: 260 g (2 moles)
	Bromure de crotyle	: 300 g
	Alcool absolu	: 800 ml
	Sodium	: 46 g (2 moles)

On obtient par distillation fractionnée 339 g d'ester ;

Rdt = 91 %

Liquide huileux incolore, $E_{12} = 107-109^\circ$ $n_D^{25} = 1,4420$

$d_4^{25} = 0,9719$

En accord avec les données de BERTHOLD (6)

$E_{12} = 107-108^\circ$ $n_D^{25} = 1,4410$

2. (méthyl-2₃ butène-2₂yl)-2 éthyl-2 hexanone-3 oate d'éthyle $C_{15}H_{26}O_3$



<u>Réactifs</u>	Ethyl-2 butyryl-2 acétate d'éthyle	: 93 g (0,5 mole)
	Bromo-1 méthyl-3 butène-2	: 82,5 g
	Alcool absolu	: 200 ml
	Sodium	: 11,5 g (0,5 mole)

On obtient par distillation fractionnée 90 g d'ester ;

Rdt = 70 %

Liquide huileux incolore ; $E_{3,5} = 121-124^\circ$

$$n_D^{25} = 1,4524 \quad d_4^{25} = 0,9437$$

en accord avec COLONGE et MUGNIER (2)

$$E_3 = 120^\circ-123^\circ \quad n_D^{25} = 1,4527 \quad d_4^{25} = 0,9440$$

B - Saponification et décarboxylation des esters β -cétoniques -substitués (II) en cétones (III)

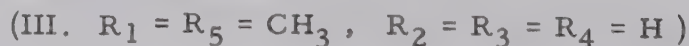
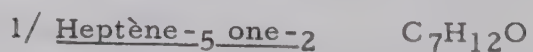


(III)

Mode opératoire général.

On chauffe au bain-marie bouillant l'ester β -cétonique - substitué pendant une dizaine d'heures en présence d'une solution aqueuse de potasse à 25 %. Après neutralisation par une solution acidulée, on décante la couche organique et on extrait la couche aqueuse à l'éther. La solution étherée est lavée jusqu'à neutralité puis séchée sur sulfate de sodium anhydre. On évapore l'éther et on isole la cétone γ -éthylénique (III) par distillation fractionnée.

Résultats expérimentaux



Réactifs (butène-2₂ yl)₂ butanone-3 oate d'éthyle : 184 g (1 mole)
 potasse : 120 g
 eau : 500 ml

On obtient par distillation fractionnée 95 g de cétone ;
 Rdt = 85 %
 Liquide incolore odorant; $E_{760} = 150^\circ$ $n_D^{25} = 1,4287$
 Semicarbazone : cristaux blanc (alcool) $F = 102^\circ$
 en accord avec (2)

L'analyse chromatographique et spectrale Infra-rouge nous a montré que nous avons obtenu un mélange de formes cis et trans dans des proportions relatives de 5 % et 95 %.

2/ Ethyl-5 méthyl-8 nonène-7 one-4 $C_{12}H_{22}O$

(III - $R_1 = C_3H_7$, $R_2 = C_2H_5$, $R_3 = H$, $R_4 = R_5 = CH_3$)

Réactifs (méthyl-2₃ butène-2₂ yl)-₂ éthyl-₂ hexanone-₃ oate d'éthyle
 76,2 g (0,3 mole)
 Potasse 36 g
 Eau 150 ml

On obtient par distillation fractionnée 36 g ; Rdt = 65 %
 Liquide incolore, odorant ; $E_{17} = 108-109^\circ$
 $n_D^{25} = 1,4428$ $d_4^{25} = 0,8440$

En accord avec COLONGE et MUGNIER (2)

2 - Utilisation de la réaction de CARROL

Nous avons ainsi préparé la phényl-₁ méthyl-₅ hexène-₄ one-₁.

Mode opératoire .

Dans un ballon de 500 ml, surmonté d'une colonne de 30 cm à remplissage de perles, on place successivement le méthyl-₂ butène-₃ ol-₂ et le benzoyl-₂ acétate d'éthyle en quantité stoechiométrique ainsi

que quelques grammes d'isopropylate d'aluminium jouant le rôle de catalyseur.

On chauffe très doucement de façon que la température du ballon ne dépasse pas 110°-120°C. L'alcool éthylique distille lentement tandis que la température du ballon monte progressivement vers 180°.

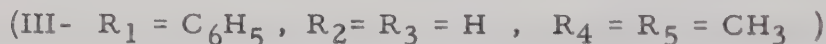
Lorsqu'on a récupéré la quantité d'alcool éthylique attendue, on prolonge le chauffage pendant une dizaine d'heures pour achever la décarboxylation.

La cétone γ -éthylénique formée contient toujours un peu d'ester β -cétonique de départ et la séparation est très difficile par voie physique.

Aussi après avoir éliminé les goudrons, on traite le distillat par chauffage à l'ébullition en présence d'une solution aqueuse de potasse pour saponifier l'ester β -cétonique de départ qui s'éliminera sous forme de sel d'acide soluble dans la phase aqueuse.

Après extraction à l'éther et traitement habituel, on recueille la cétone γ -éthylénique (III) pure par distillation fractionnée.

Résultat expérimental -



<u>Réactifs</u>	Benzoyl-2 acétate d'éthyle	: 192 g (1 mole)
	méthyl-2 butène-3 ol-2	: 86 g (1 mole)
	isopropylate d'Aluminium	: 7 g

Après purification, on obtient 125 g de cétone ;
Rdt = 66 %.

Huile incolore, cristallisant.

$E_3 = 124^\circ - 127^\circ$ Cristaux blancs (alcool) $F = 33^\circ$

Semicarbazone : Cristaux blancs (alcool) $F = 125^\circ$

En accord avec COLONGE et MUGNIER (2).

CHAPITRE II

CYCLODESHYDRATATION DE CETONES γ -ETHYLENIQUES EN PHASE GAZEUSE SUR ALUMINE

PARTIE THEORIQUE

Bibliographie .

La cyclodéshydratation des cétones γ -éthyléniques en milieu acide homogène est une réaction connue depuis fort longtemps. Depuis les travaux de VERLEY (7), puis ceux de CROSSLEY et RENOUF (8), de WALLACH (9) et surtout de MEINWALD et GROSSMAN (10), on sait que les cétones γ -éthyléniques se cyclodéshydratent en donnant des cyclohexadiènes substitués, qui se transforment en dérivés benzéniques et cyclohexéniques correspondants.

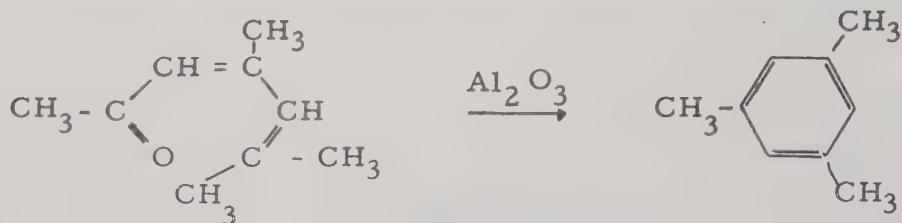
THOMAS et STOLL (11) en décomposant la semicarbazone de la méthyl-6 heptène-5 one-2 par la vapeur d'eau et l'acide chlorhydrique, isolèrent à côté des hydrocarbures attendus environ 6 % de triméthyl-2,6,6 dihydro-5,6 γ -pyranne.

Plus récemment COLONGE et BRUNIE (4), puis COLONGE, DESCOTES et MUGNIER (2) publièrent une série de travaux sur la cyclodéshydratation de nombreuses cétones γ -éthyléniques par l'acide bromhydrique et l'acide phosphorique.

Par contre la réaction de cyclodéshydratation en phase vapeur sur catalyseur n'a fait l'objet que de quelques tentatives.

En 1947, un brevet de la UNIVERSAL OIL PRODUCTS (12) fait état de

la cyclodéshydratation de la diméthyl-4,6 heptadiène-3,5 one-2 en triméthyl-1,3,5 benzène sur alumine additionnée d'acide phosphotungstique

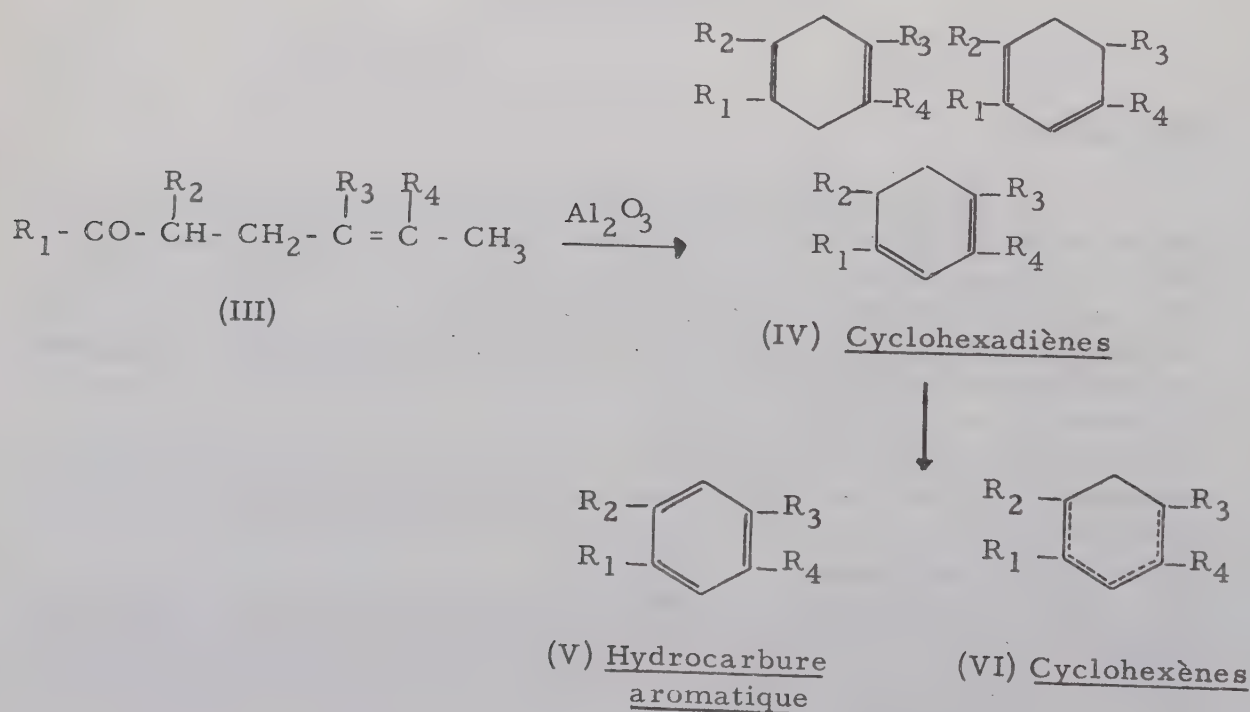


En 1954, KAMENSKAYA (13) a obtenu de nombreux dérivés benzéniques par cyclodéshydratation de cétones α - γ - diéthyléniques sur aluminosilicates.

Enfin en 1963, T.V. NIZOVKINA et coll. (14) ont obtenu par passage de l'hexène-5 one-2 à 425° sur un catalyseur à base d'oxydes de chrome , un mélange complexe contenant environ 40 % d'hydrocarbures.

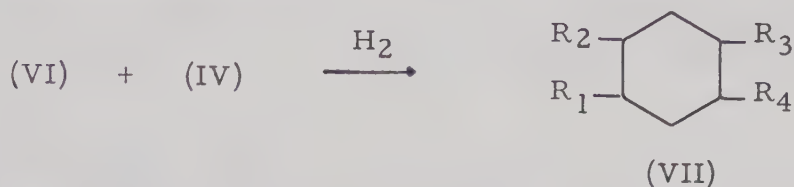
Résultats obtenus -

Le passage sur Alumine des cétones γ -éthyléniques (III) conduit à un mélange complexe d'hydrocarbures (IV), (V) et (VI)

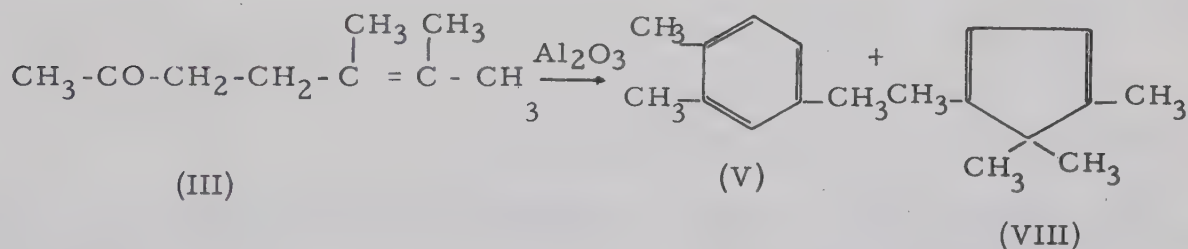


I - Identification des Hydrocarbures .

Etant donné les difficultés rencontrées lors de la séparation des constituants, les composés cyclohexadiéniques (IV) n'ont été isolés que dans le cas de la méthyl-₆ heptène-5 one-₂ . Pour toutes les cétones étudiées, seul le dérivé aromatique (V), formé par dismutation du dérivé cyclohexadiénique (IV) est caractérisé. L'identification des cyclohexènes (VI) et cyclohexadiènes (IV) est réalisée par hydrogénation en composés cyclohexaniques (VII).

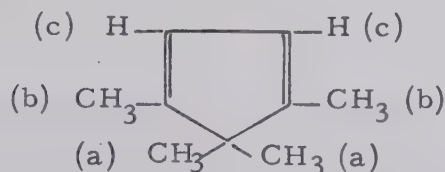


Dans le cas de diméthyl-_{5,6} heptène-5 one-₂ (III - $R_1 = CH_3 = R_3 = R_4$, $R_2 = H$) à côté du triméthyl-_{1,2,4} benzène (V) qui se forme avec un pourcentage relativement faible (10 %) , le tétraméthyl-_{1,4,5,5} cyclopentadiène-_{1,3} (VIII) apparaît comme le produit principal de la réaction (47 %).



Ce composé a été identifié par Résonance magnétique nucléaire et par hydrogénation catalytique :

a/- Le spectre de R.M.N. présente à



$\delta = 0,92 \text{ ppm}$ 6 protons (singlet)
pour les méthyles (a)

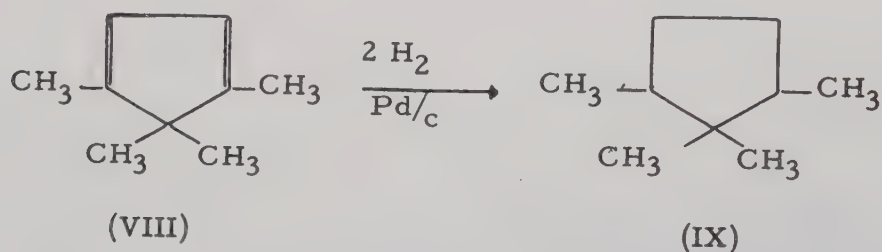
$$\delta = 1,81 \text{ ppm}$$

6 protons pour les méthyles (b). La structure fine montre l'existence d'un doublet dû au couplage allylique avec les protons (c) . $J = 1,1 \text{ cps}$

$$\delta = 5,81 \text{ ppm}$$

2 protons pour les éthyléniques (c) sous forme d'un singlet assez large dans lequel il est difficile de voir le couplage allylique .
Les deux protons (c) ne sont pas couplés entre eux à cause de la symétrie parfaite de la molécule .

b/- L'hydrogénation catalytique conduit au tétraméthyl-1,1,2,5 cyclo - pentane cis (IX) (partie expérimentale).



Comme dans le cas de l'hydrogénation catalytique des aldéhydes furanniques (15) et du méthyl-1 phényl-2 cyclopentène (16), on obtient le composé cis

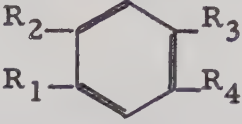
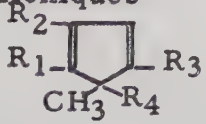
II - Etude de la Réaction de cyclodéshydratation

Notre étude a porté sur l'influence des substituants et des conditions expérimentales .

A - Influence des substituants

Le tableau suivant rassemble nos résultats expérimentaux .

TABLEAU I

Cétones éthyléniques $R_1-CO-\overset{\overset{R_2}{ }}{CH}-CH_2-\overset{\overset{R_3}{ }}{C}=\overset{\overset{R_4}{ }}{C}-CH_3$ (III)	Hydrocarbures benzéniques  (V)	Hydrocarbures cyclopentadiéniques  (VIII)	Rdt global réaction
$R_1=CH_3 \quad R_2=R_3=R_4=H$ $R_1=R_4=CH_3 \quad R_2=R_3=H$ $R_1=C_6H_5 \quad R_2=R_3=H \quad R_4=CH_3$ $R_1=C_3H_7 \quad R_2=R_3=H \quad R_3=CH_3^*$ $R_1=R_3=R_4=CH_3 \quad R_2=H$	50 % 28 % 38 % 48 % 10 %	- - - - 47 %	40 % 70 % 80 % 80 % 80 %

N.B. La température du four était de 300-320°C sauf pour * (400°C).
La vitesse de coulée était fixée à 0,12 g/mn.

Nous remarquons que :

- le rendement de la réaction est assez élevé et demeure sensiblement constant lorsque les cétones (III) possèdent de nombreux substituants.

- le rendement en hydrocarbure aromatique (V) est d'autant plus élevé que la cétone de départ est moins substituée. Ceci s'explique par le fait que les cyclohexadiènes (IV) sont moins stables et se dismutent plus facilement.

- Dans le cas où $R_1 = R_3 = R_4 = CH_3$ et $R_2 = H$, la réaction normalement attendue ne se produit que dans une faible proportion (10 %). Ce cas particulier sera expliqué dans le paragraphe suivant.

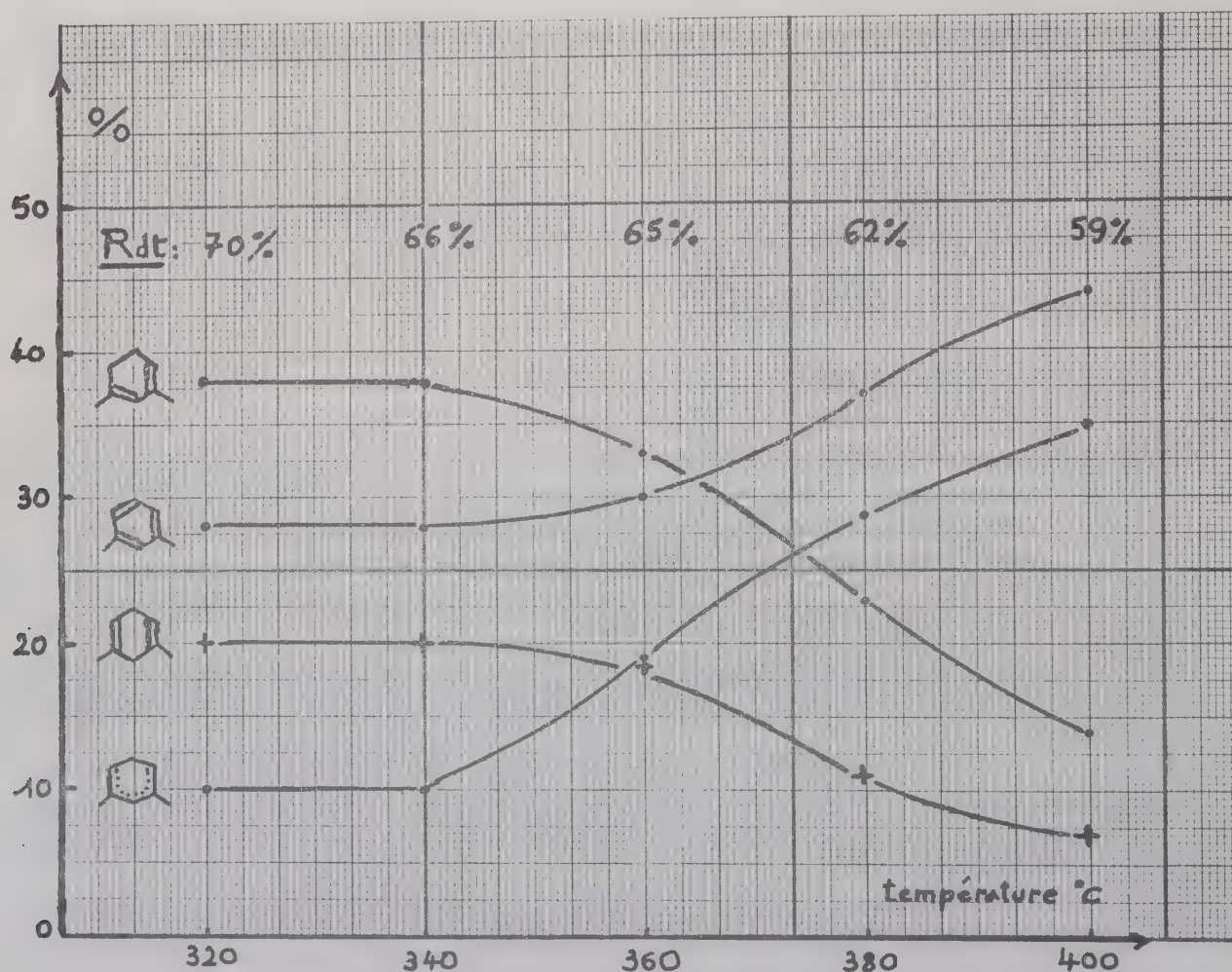
B - Influence des conditions expérimentales

1. L'influence de la température sur la cyclodéshydratation a été étudiée avec la méthyl-6 heptène-5 one-2 en fixant la vitesse de coulée du réactif (0,12 g/mn) et la masse de catalyseur (13 g). Les pourcentages ont été déterminés par chromatographie en phase gazeuse.

Le graphique I traduit les résultats obtenus; on remarque que :

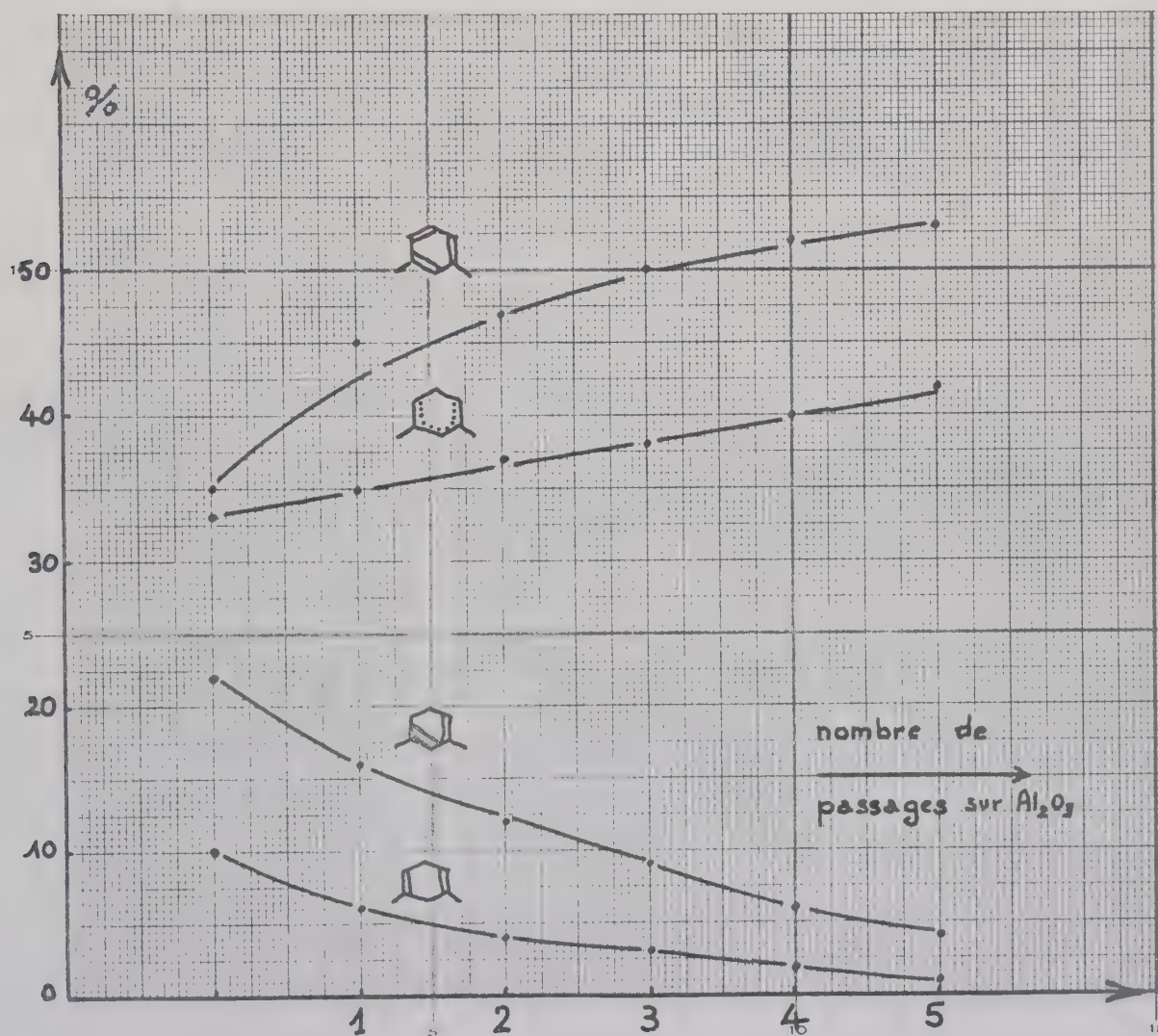
- une élévation de température favorise la dismutation des cyclohexadiènes en métaxylène et cyclohexènes.

- le pourcentage des cyclohexènes, qui devait être égal à celui du métaxylène, est sensiblement inférieur. Cette non-concordance est due à une polymérisation partielle des cyclohexènes, qui diminue de façon sensible le rendement de la réaction.



Graphique I - Cyclodéshydratation de la méthyl-6 heptène-5 one-2 sur Alumine à diverses températures.

2. Le passage répété sur alumine d'un mélange contenant : 10 % de diméthyl-1,5 cyclohexadiène-1,4, 22 % de diméthyl-1,3 cyclohexadiène-1,3, 35 % de métaxylène, et 33 % de diméthyl-1,3 cyclohexènes, a été effectué à 340° et à vitesse de coulée constante (0,12 g/mn). Le pourcentage des composés obtenus est donné par le graphique 2.



Graphique 2.

On remarque que :

- l'augmentation du temps de contact avec l'alumine élève de façon sensible la proportion des produits de dismutation.
- le cyclohexadiène le plus stable, thermodynamiquement parlant, est le diméthyl-1,3 cyclohexadiène-1,3 qui possède les doubles liaisons en position conjuguée.

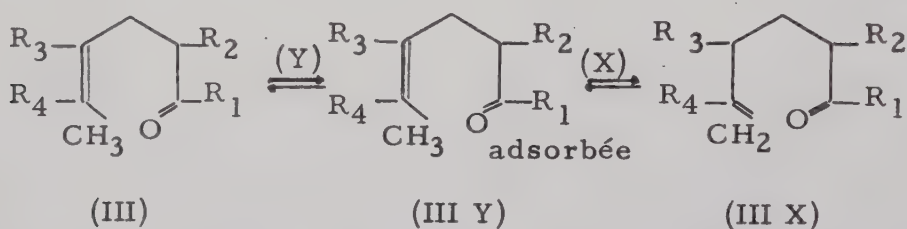
Mécanisme de la Réaction

1 - Cyclodéshydratation

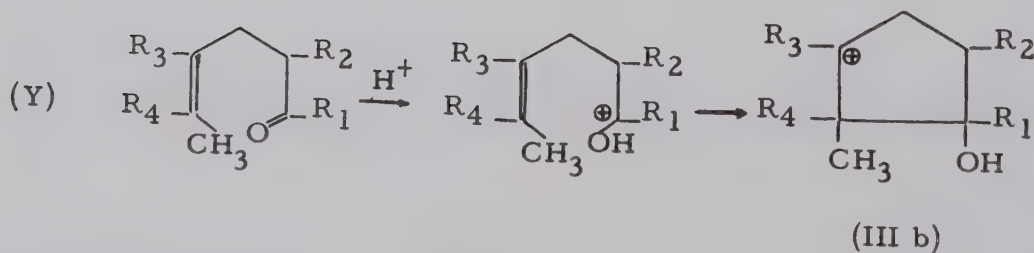
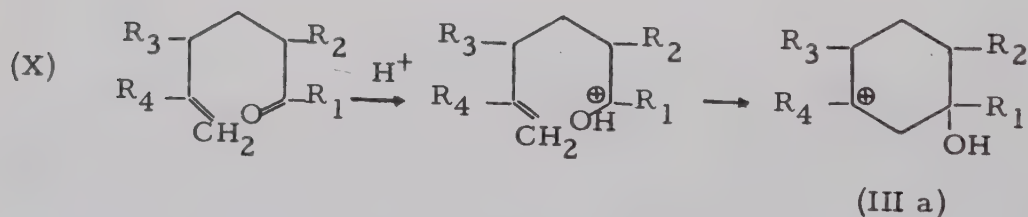
Nous transposerons le mécanisme, proposé par MEINWALD et GROSSMAN (10) pour la cyclodéshydratation de la méthyl-6 heptène-5 one-2 en milieu acide homogène, à la cyclodéshydratation des cétones γ - éthyléniques en phase vapeur sur alumine.

La réaction pourra se produire selon 2 processus différents X et Y en trois étapes.

1ère étape : Adsorption de la cétone (III) sur le catalyseur suivie (X) ou non (Y) d'une isomérisation de la double liaison en double liaison terminale



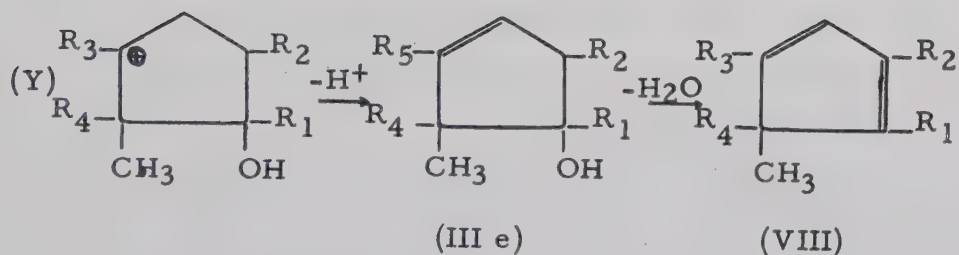
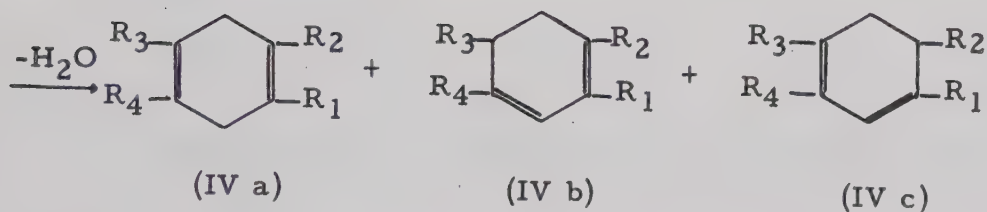
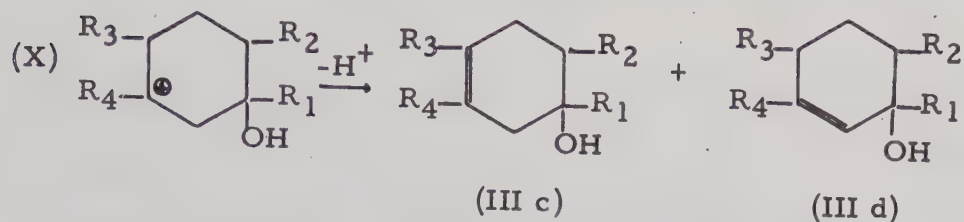
2ème étape : Protonation des cétones (III Y) et (III X) et cyclisation par la double liaison donnant les carbocations (III a) et (III b).



Pour le cas particulier de la diméthyl-5,6 heptène-5 one-2 (III - $R_1 = R_3 = R_4 = CH_3$, $R_2 = H$), la double liaison stabilisée par les 3 substituants méthyles doit s'isomériser moins facilement en double liaison terminale, aussi la formation du cycle pentagonal devrait être prépondérante. Cette

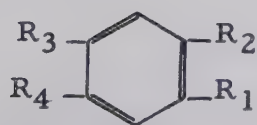
remarque est vérifiée par l'expérience.

3ème étape : (III a) et (III b) par perte d'un proton conduisent respectivement aux cyclohexénols (III c), (III d) et au cyclopenténol (III e), qui se déshydratent en cyclohexadiènes (IV a), (IV b) et (IV c) et cyclopentadiène (VIII)

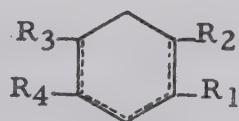


2. Dismutation

La réaction s'effectue par transfert d'ion hydrure et conduit à un mélange de dérivé aromatique et de cyclohexènes.



(V)



(VI)

PARTIE EXPERIMENTALE

Appareillage utilisé.

L'appareil, utilisé dans d'autres opérations de catalyse en phase vapeur (17), est constitué :

a/ d'un système de coulée comportant une boule à brome terminée par un capillaire avec arrivée d'un léger courant d'azote qui assure la progression du réactif.

b/ d'un lit catalytique constitué d'un tube de pyrex de 26 cm de longueur et 1,8 cm de diamètre, monté verticalement dans un four électrique de 15 cm de long.

c/ d'un réfrigérant placé à la sortie du four, suivi d'un récepteur.

d/ d'un thermocouple chromel-alumel, plongeant directement au sein du catalyseur, et relié à un potentiomètre AOIP.

Le remplissage du tube est constitué de bas en haut par 2 cm de perles puis 13 g de catalyseur (Alumine activée commerciale RP en grains pour déshydratation en phase gazeuse) et à nouveau 2 cm de perles sur lesquelles le réactif se vaporise avant de pénétrer dans le lit catalytique.

Mode opératoire .

a/ Activation et conditionnement du catalyseur.

L'alumine est d'abord activée par un chauffage de 3 heures à 450°C sous courant d'azote sec. Le premier essai de cyclodéshydratation nous a montré que lors du premier contact du réactif avec l'alumine à $300-320^{\circ}\text{C}$, il y avait une forte élévation de température. Pensant que cette brusque montée de la température pouvait nuire au bon comportement du catalyseur,

nous avons procédé à son conditionnement.

La température du lit catalytique est abaissée vers 250° et l'on coule environ 1 g de cétone γ -éthylénique à la vitesse de 0,12 g/minute.

On note au bout de dix minutes une élévation de température de 20°.

Dans les dix minutes suivantes, la réaction se produit sur toute la longueur du lit catalytique et le conditionnement est terminé.

b/ Cyclodéshydratation

La température du lit catalytique est portée à 300-320°. On coule la cétone γ -éthylénique à la même vitesse de 0,12 g/mn. On note un léger dégagement gazeux à la sortie du four, environ 2 % en poids (les gaz décolorent l'eau de brome et sont combustibles).

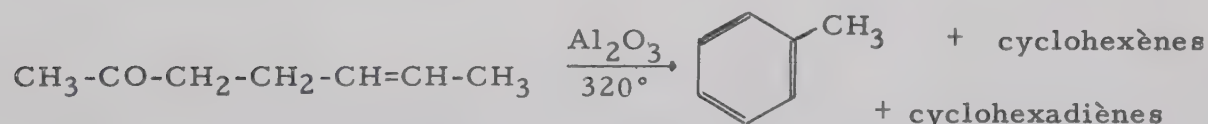
Dans le récepteur, on recueille deux couches :

- une couche inférieure aqueuse, incolore
- une couche supérieure jaunâtre ou verdâtre, que l'on sèche

sur sulfate de sodium.

On élimine les goudrons par distillation et on étudie le mélange obtenu par chromatographie en phase gazeuse. Lorsque cela a été possible, nous avons séparé les différents produits soit par distillation fractionnée, soit par chromatographie préparative en phase gazeuse.

1/ - Cyclodéshydratation de l'heptène-5 one-2



Réactif Heptène₅ one₂

33,6 g (0,3 mole)

On récupère un mélange d'hydrocarbures pesant 13 g et contenant 50 % de toluène. Rdt global = 40 %. Par distillation fractionnée à la colonne à bande tournante on isole le toluène.



constantes physiques et spectre infrarouge identiques à ceux du toluène commercial

Analyse C ₇ H ₈ :	Calc. %	C 91,25	H 8,75
	Tr.	91,12	8,65

L'hydrogénation sous pression (70 kg/cm²) des fractions légères de distillation en solution dans l'alcool absolu et en présence de Nickel Raney nous a permis d'isoler le méthylcyclohexane avec un rendement de 85 %.

Méthylcyclohexane

Liquide incolore , $E_{760} = 101^\circ$ $n_D^{25} = 1,4200$

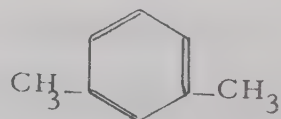
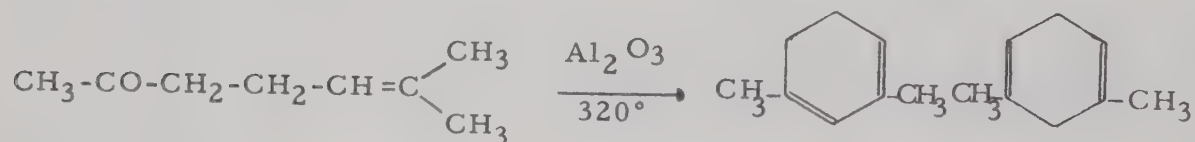
$d_4^{25} = 0,7651$

constantes en accord avec (18).

Analyse	C_7H_{14}	Calc. %	C	85,63	H	14,37
		Tr.		85,55		14,22

2/ - Cyclodéshydratation de la Méthyl-6 Heptène-5 one-2

(III- $R_1 = R_4 = CH_3$ $R_2 = R_3 = H$)



+ cyclohexènes

Réactif - Méthyl-6 Heptène-5 one-2

37,8 g (0,3 mole)

On récupère par distillation un mélange d'hydrocarbures pesant 22,7 g.
Rdt global = 70 %.

Les hydrocarbures sont séparés par chromatographie en phase gazeuse sur colonne Apiezon L (10 %) de 3 m de long à 110°C (fig. 1)

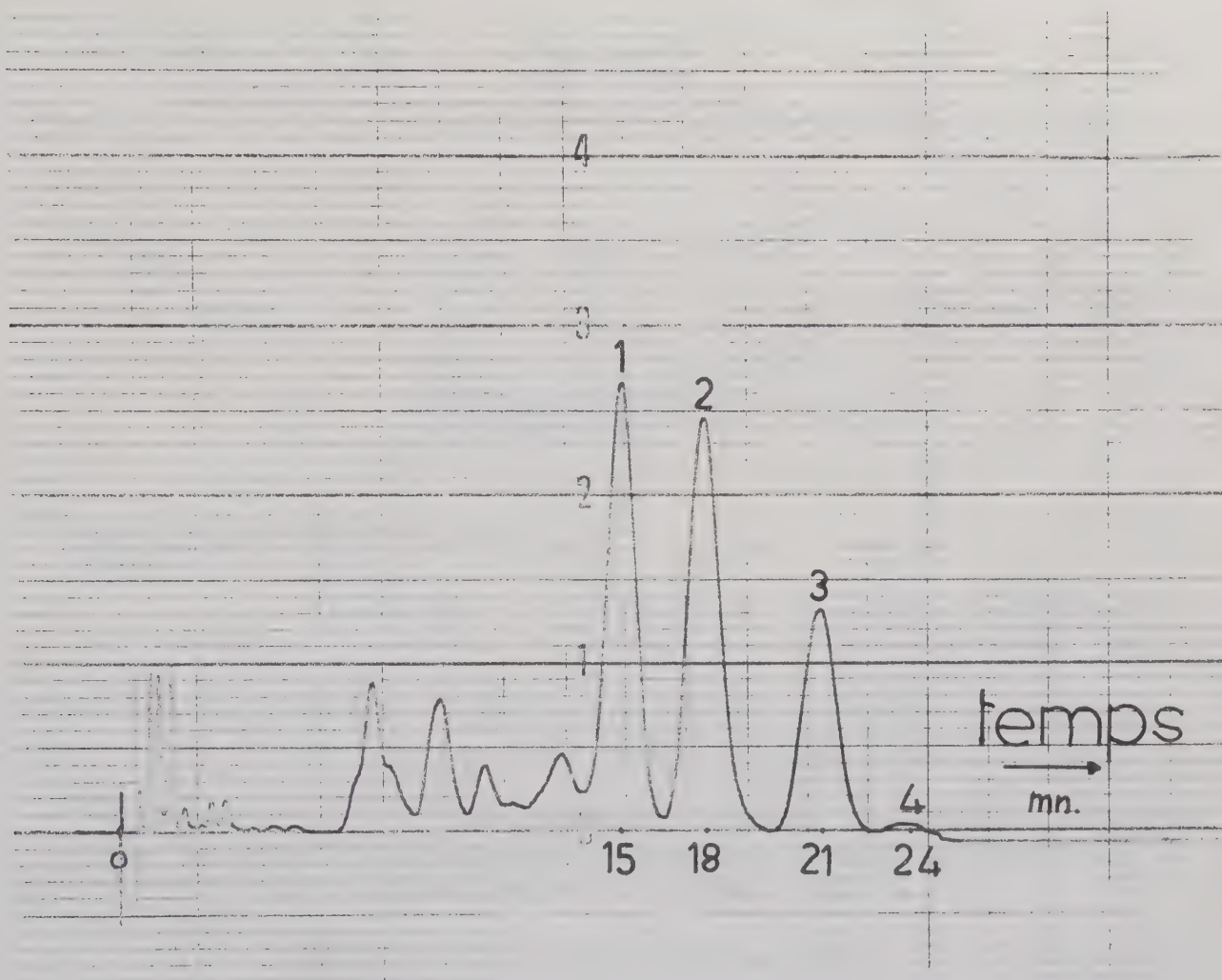


Fig. 1 - Chromatogramme des produits de cyclodéshydratation de la méthyl-6 heptène-5 one-2 à 320°C sur Alumine.

Pic n°1 - temps de rétention 15 mn
Diméthyl-1,3 cyclohexadiène-1,3

Pic n°2 - temps de rétention 18 mn
Métaxylène

Pic n°3 - temps de rétention 21 mn
Diméthyl-1,5 cyclohexadiène-1,4

Pic n°4 - temps de rétention 23 mn
Méthyl-6 heptène-5 one-2 traces

Métaxylène

$$E_{760} = 139^\circ \quad n_D^{25} = 1,4935 \quad d_4^{25} = 0,8600$$

constantes physiques et spectre Infrarouge identiques à ceux du métaxylène commercial.

Analyse	C_8H_{10}	Calc. %	C 90,50	H 9,50
		Tr.	90,33	9,59

Diméthyl-1,3 cyclohexadiène-1,3

$$n_D^{25} = 1,4750 \quad \text{en accord avec (11)}$$

Analyse	C_8H_{12}	Calc. %	C 88,82	H 11,18
		Tr.	88,81	11,32

I.R. :

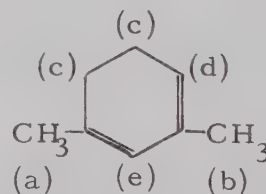
3 100 cm^{-1} : ν (= CH)
 1 670 cm^{-1} FF et 1 615 cm^{-1} f : ν (C=C) caractéristiques d'un système de doubles liaisons conjuguées.

U.V. : (cyclohexane - $2,1 \cdot 10^{-4}$ moles/litre).

On observe une absorption maximum à $\lambda_m = 265 \text{ m}\mu$
 avec $\epsilon_m = 4\,400$ en accord avec (11)

R.M.N. : en accord avec (11)

- $\delta = 1,67 \text{ ppm}$ 3 protons (singlet) pour le méthyle (a) ou (b)
 $\delta = 1,78 \text{ ppm}$ 3 protons (singlet) pour le méthyle (b) ou (a)
 $\delta = 2,02 \text{ ppm}$ 2 protons (singlet large) pour les méthylènes (c)
 $\delta = 5,27 \text{ ppm}$ 1 proton (multiplet) pour l'éthylénique (d)
 $\delta = 5,47 \text{ ppm}$ 1 proton (singlet) pour l'éthylénique (e)

Diméthyl-1,5 cyclohexadiène-1,4

$$n_D^{25} = 1,4709 \quad \text{en accord avec (11)}$$

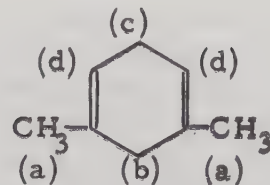
Analyse	C_8H_{12}	Calc. %	C 88,82	H 11,18
		Tr.	88,81	11,08

I.R. :

3 130 cm^{-1} : $\nu(\text{=CH})$ FF
 1 645 cm^{-1} et 1 670 cm^{-1} : $\nu(\text{C=C})$ f et f.

R.M.N. : en accord avec (11)

$\delta = 1,67$ ppm 6 protons (singlet) pour les méthyles (a)
 $\delta = 2,48$ ppm 4 protons (singlet + multiplet) pour les méthylènes (b) et (c)
 $\delta = 5,36$ ppm 2 protons (multiplet) pour les éthyléniques (d).



Hydrogénation des fractions de tête.

Les fractions de tête ont fourni une analyse centésimale correspondant à un mélange de diméthyl cyclohexènes isomères.

Analyse C_8H_{14}	Calc. %	C 87,19	H 12,81
	Tr.	87,23	12,65

L'hydrogénation de ces fractions sous 70 kg/cm^2 de pression, dans l'alcool absolu et présence de nickel Raney nous a conduit au diméthyl-1,3 cyclohexane cis et trans avec un rendement de 80 %.

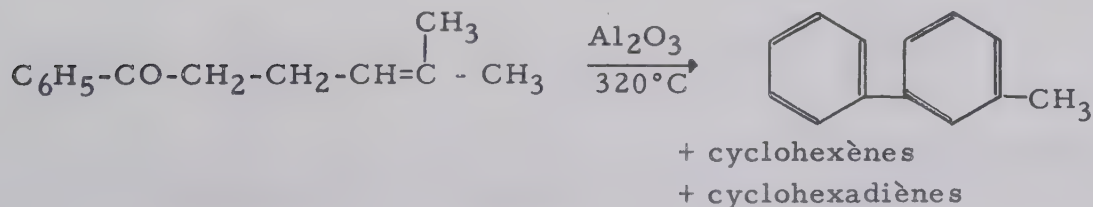
Diméthyl-1,3 cyclohexane cis + trans

$E_{760} = 120^\circ - 122^\circ$ $n_D^{25} = 1,4225$ $d_4^{25} = 0,769$
 en accord avec (19)

Analyse C_8H_{16} :	Calc. %	C 85,63	H 14,37
	Tr.	85,58	14,28

3 . Cyclodéshydratation de la méthyl-5 phényl-1 hexène-4 one-1

(III - $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$ $\text{R}_4 = \text{CH}_3$)



Réactif - Méthyl-5 phényl-1 hexène-4 one-1 56,4 g (0,3 mole)

On récupère par distillation un mélange d'hydrocarbures pesant 41 g.

Rdt global : 80 %.

L'analyse chromatographique sur colonne Apiezon L à 230°C nous a montré l'existence d'un mélange complexe.

Seul le produit ayant le temps de rétention le plus grand, avait un pourcentage relatif important = 38 %. Par distillation à la colonne à bande tournante sous pression réduite (20 mm Hg) nous avons isolé une fraction de queue bouillant à 147°5/20, correspondant au méthyl-3 biphényle.

Méthyl-3 biphényle

$$E_{20} = 147^{\circ}5$$

$$n_D^{25} = 1,6005$$

$$d_4^{25} = 1,011$$

En accord avec (20)

Analyse	$C_{13}H_{12}$:	Calc. %	C	92,81	H	7,19
		Tr.		92,79		7,29

Le spectre infrarouge est identique à celui publié par (21)

Hydrogénation des fractions légères de distillation

Les fractions légères contenant environ 20 % de méthyl-3 biphényle ont été soumises à l'hydrogénation sous pression dans l'alcool absolu en présence de Nickel Raney.

20 g de ce mélange (contenant 4 g de méthyl-3 biphényle et 16 g d'hydrocarbures cycliques insaturés) nous ont conduit à un mélange de méthyl-3 biphényle (20 %) et de méthyl-1 phényl-3 cyclohexane (80 %) Rdt = 90 %.

Méthyl-1 phényl-3 cyclohexane

Huile incolore ,

$$E_5 = 98^{\circ}$$

$$n_D^{25} = 1,5180$$

$$d_4^{25} = 0,930$$

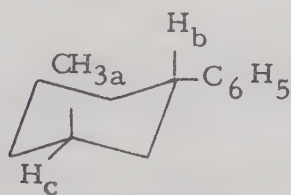
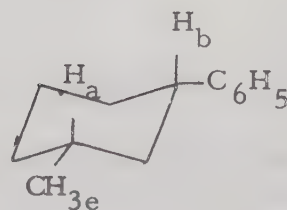
En accord avec (22)

Analyse	$C_{13}H_{18}$	Calc. %	C	89,59	H	10,41
		Tr.		89,56		10,41

La chromatographie en phase gazeuse sur colonne Apiezon L à 230°C a montré la présence de 2 produits stéréoisomères, qui ont été isolés.

	Temps de rétention	n_{25}^D	%
Forme <u>cis</u>	11 mn	1,5155	60
Forme <u>trans</u>	12 mn	1,5225	40

L'identification des formes cis et trans est basée sur l'étude du groupe-ment méthyle (en position 3) par R.M.N.

transcis

Le proton axial H_a résonne à champ plus élevé que le proton équatorial H_e (23). La valeur de δ_{ae} oscille entre 0,2 et 0,65 ppm.

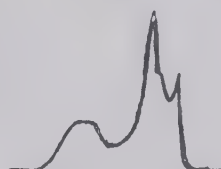
La figure formée par le groupement CH_3 constitue la partie M_3 d'un système AM_3 . L'aspect de la figure dépend de la valeur du rapport

$$\frac{J_{AM}}{AM} \quad (24).$$

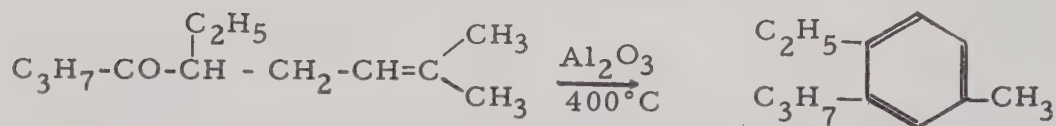
- Pour la forme trans : H_e sort environ à 1,65 ppm ; CH_3 à 1,05 ppm et $J_{AM} = 7$ cps. Le rapport $\frac{J_{AM}}{AM} = 0,19$

Le système AM_3 se rapproche d'un système AX_3 et la partie M donnera un doublet.

- Pour la forme cis : en prenant une valeur moyenne pour δ_{ae} égale à 0,5 ppm, le rapport $\frac{J_{AM}}{AM} = 0,6$.
Le système AM_3 tend vers un système AB_3 et la partie M donnera deux bandes élargies avec épaulement. C'est ce que nous observons sur les deux spectres:

transcis

N.B. - La figure formée par le proton benzylique H_b est la même dans les deux cas.

4. Cyclodéshydratation de l'éthyl-5 méthyl-8 nonène-7 one-4+ hydrocarbures
insaturésRéactif -

Ethyl-5 méthyl-8 nonène-7 one-4 36,4 g (0,2 mole)

On récupère par distillation un mélange d'hydrocarbures pesant 26 g.
Rdt global = 80 %.

L'analyse chromatographique sur colonne Apiezon L à 180°C met en évidence la présence d'un produit principal (48 %) de temps de rétention égal à 14 minutes.

Après séparation par chromatographie préparative en phase gazeuse nous avons identifié le propyl-3 éthyl-4 méthyl-1 benzène.

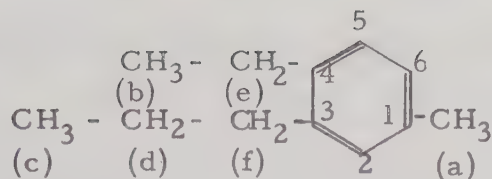
Propyl-3 éthyl-4 méthyl-1 benzène.Liquide incolore, $E_{12} = 1,12^\circ$

$$n_D^{25} = 1,4965 \qquad d_4^{25} = 0,877$$

Analyse	$C_{12}H_{18}$	Calc. %	C	88,82	H	11,18
		Tr.		88,88		11,20

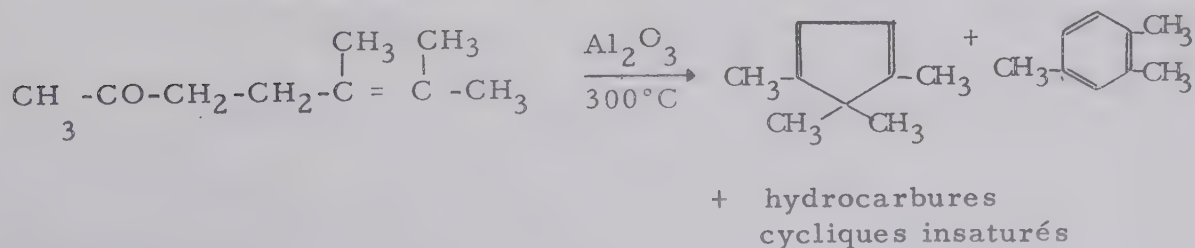
I.R. :

3 100 cm^{-1}	3 030 cm^{-1}	:	ν	(=CH)	
1 610 cm^{-1}	1 500 cm^{-1}	:	ν	(C=C)	
1 450 cm^{-1}	1 470 cm^{-1}	:	ν	(C=C) ;	δ (CH ₂) ; δ_{as} (CH ₃)
1 030 cm^{-1}	1 160 cm^{-1}	:	β	(=CH)	5 bandes
870 cm^{-1}		:	γ	(=CH) 1 H	
815 cm^{-1}		:	γ	(=CH) 2 H	

R. M. N.

- $\delta = 0,96 \text{ ppm}$ 3 protons (triplet 1-2-1) pour le méthyl(c) couplés aux 2 protons du méthylène (d) $J = 7 \text{ cps}$
- $\delta = 1,17 \text{ ppm}$ 3 protons (triplet 1-2-1) pour le méthyle (b) couplés aux 2 protons du méthylène (e) $J = 7 \text{ cps}$
- $\delta = 1,58 \text{ ppm}$ 2 protons (sextuplet 1, 5, 10, 10, 5, 1) pour le méthylène (d) couplés aux 2 protons du méthylène (f) et aux 3 protons du méthyle (c) $J = 7 \text{ cps}$
- $\delta = 2,24 \text{ ppm}$ 3 protons (singlet) pour le méthyle (a)
- $\delta = 2,47 \text{ ppm}$ 2 protons (quadruplet 1-3-3-1) pour le méthylène(e) couplés aux 3 protons du méthyle (b) $J = 7 \text{ cps}$
- $\delta = 2,63 \text{ ppm}$ 2 protons (triplet 1-2-1) pour le méthylène (f) couplés aux 2 protons du méthylène (d) $J = 7 \text{ cps}$
- $\delta = 6,85 \text{ ppm}$ 3 protons (multiplet) pour les protons aromatiques en 2, 4 et 5.

5. Cyclodéshydratation de la diméthyl-5,6 heptène-5 one-2
(III. $R_1 = \text{CH}_3$ $R_2 = \text{H}$ $R_3 = R_4 = \text{CH}_3$)



Réactif

Diméthyl-5,6 Heptène-5 one-2 27,6 g (0,2 mole)

On récupère un mélange d'hydrocarbures pesant 19 g ; Rdt global = 80 % .
Par distillation à la bande tournante on isole:

1/ une fraction légère bouillant à 125-127° sous pression atmosphérique de masse 15 g , représentant 80 % du mélange .

2/ dans le culot de distillation 1,9 g de triméthyl 1-2-4 benzène représentant 10 % du mélange .

Triméthyl-1-2-4 benzène

Liquide incolore

$E_{760} = 165^\circ$ $n_D^{25} = 1,5009$ $d_4^{25} = 0,8720$

constantes physiques et spectre infrarouge identiques à ceux du triméthyl 1-2-4 benzène commercial.

Analyse	C_9H_{12}	Calc. %	C	89,94	H	10,06
		Tr.		89,85		10,01

ETUDE DE LA FRACTION LEGERE DE DISTILLATION .

La chromatographie en phase gazeuse sur colonne Carbowax 20 M à 70°C nous a montré la présence de quatre produits :

	temps de rétention	%
Pic n° 1	6 mn	8
2	7 mn	16
3	8 mn	59
4	8 mn 30 s	17

Etant donné l'extrême volatilité des produits, seul le composé correspondant au pic n° 3 a pu être isolé (sur colonne Carbowax 20 M - 6 m à 70°C) et identifié comme étant le tétraméthyl -1,4,5,5 cyclopentadiène-1,3

Tétraméthyl-1, 4, 5, 5 cyclopentadiène-1, 3

Liquide incolore, très volatil, odeur menthée

$$E_{760} = 125^{\circ}\text{C} \quad n_D^{25} = 1,4509$$

Analyse	C_9H_{14}	Calc. %	C 88,45	H 11,55
		Tr.	88,49	11,65

I.R.

$$\begin{aligned} 3\,050\text{ cm}^{-1} &= \nu \text{ (}=\text{CH)} \\ 1\,630\text{ cm}^{-1} &\text{ et } 1\,590\text{ cm}^{-1} = \nu \text{ (C=C)} \\ 1\,470\text{ cm}^{-1} &= \delta_{\text{as}} \text{ (CH}_3\text{)} \\ 1\,380\text{ cm}^{-1} &= \delta_{\text{s}} \text{ (CH}_3\text{)} \\ 1\,225\text{ cm}^{-1} &= \delta' \text{ (C quaternaire C (CH}_3\text{)}_2\text{)} \end{aligned}$$

N.B. Ce spectre présente des analogies frappantes avec celui du diméthyl-5, 5 cyclopentadiène-1, 3 (25).

U.V. (cyclohexane - $0,14 \cdot 10^{-3}$ mole/litre) confirme la structure conjuguée du produit. $\lambda_m = 259\text{ m}\mu$ avec $\epsilon_m = 5170$

Le cyclopentadiène absorbe à $\lambda_m = 239\text{ m}\mu$. Si on applique la règle de WOODWARD (26) au tétraméthyl-1, 4, 5, 5 cyclopentadiène-1, 3 pour calculer son λ_m , on obtient :

$$\lambda_m = 239\text{ m}\mu + (4 \times 5\text{ m}\mu) = 259\text{ m}\mu$$

ce qui correspond exactement à la valeur trouvée expérimentalement.

R. M.N. : le spectre a été décrit dans la partie théorique (page 15).

Pour confirmer la structure du produit obtenu, nous l'avons hydrogéné dans l'alcool absolu en présence de charbon palladié sous 70 kg de pression en tétraméthyl-1, 1, 2, 5 cyclopentane cis.

Tétraméthyl-1, 1, 2, 5 cyclopentane cis

Liquide incolore, très volatil, odeur pénétrante camphrée

$$E_{760} = 138^{\circ} \quad n_D^{25} = 1,4282$$

en accord avec (27)

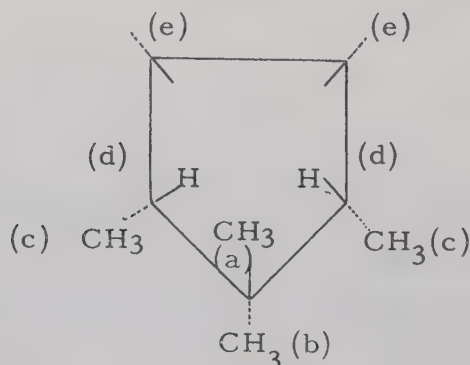
Analyse	C_9H_{18}	Calc. %	C	85,63	H	14,37
		Tr.		85,66		14,41

I.R. :

2 860 - 2970 cm^{-1}	:	ν (CH_3) et ν (CH_2)
1 460 cm^{-1}	:	δ (CH_3) δ (CH_2)
1 390 cm^{-1} et 1 375 cm^{-1}	:	δ ($-C-(CH_3)_2$)
1 368 cm^{-1}	:	δ (CH_3)

1 200 cm^{-1} - 800 cm^{-1} = Les bandes situées dans cette région sont certainement dues au cycle en C_5 mais il est difficile de leur attribuer une signification bien précise.

R.M.N. (Spectre n° I., page 107)



δ = 0,5 ppm	3 protons (singlet) pour le méthyle (a) ou (b)
δ = 0,83 ppm	- 3 protons (singlet) pour le méthyle (b) ou (a)
	- 6 protons (doublet) pour les méthyles (c) couplés avec les protons (d) $J = 6$ cps)
δ = 1,5 ppm	6 protons (multiplet complexe) pour les protons (d) et (e)

On notera que la configuration cis du composé différencie les 2 méthyles (a) et (b) qui ont ainsi un environnement différent.

DEUXIEME PARTIE

REACTIONS D'ALCOOLS SECONDAIRES γ -ETHYLENIQUES
AVEC DIFFERENTS CATALYSEURS ACIDES

CHAPITRE I

DESHYDRATATION CATALYTIQUE D'ALCOOLS SECONDAIRES γ -ETHYLENIQUES SUR ALUMINE

PARTIE THEORIQUE

I - Généralités

A - MECANISME REACTIONNEL.

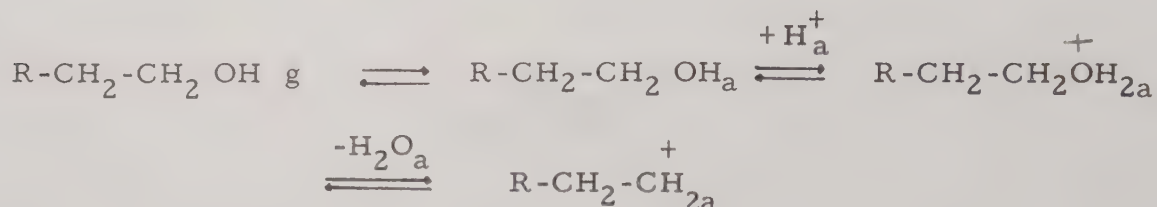
La déshydratation des alcools peut s'accompagner d'isomérisation en oléfines, isomères de position. Les deux phases réactionnelles seront abordées successivement.

1. Déshydratation

Le processus généralement admis pour la déshydratation catalytique des alcools en phase vapeur, passe par l'intermédiaire d'un carbocation. WHITMORE (28) avait émis cette hypothèse pour la déshydratation en phase liquide ; elle fut appliquée par HENNE et MATUSZAK (29), ALSOP et DOWDEN (30) et PINES (31) à la déshydratation catalytique en phase vapeur. Le mécanisme envisagé comprend deux étapes :

- une étape rapide : adsorption de l'alcool de formation simultanée du carbocation.

Selon BREMNER (32), cité par EMMETT (33), la formation du carbocation passerait par l'intermédiaire d'un ion oxonium



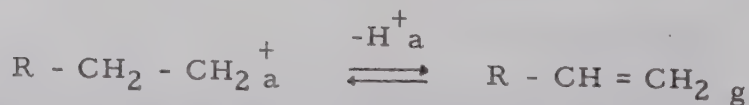
KARPACHEVA et ROZEN (34), cités par EMMETT (33) ont en effet montré que dès 200° sur alumine, l'éthanol échange facilement son oxygène avec l'oxygène ^{18}O de l'eau du catalyseur :



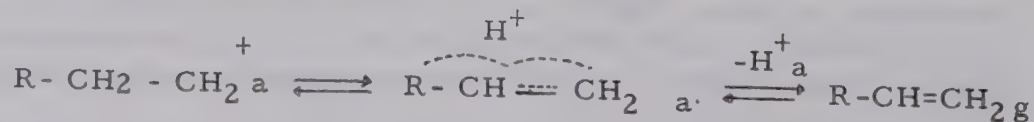
Cependant aux températures de déshydratation des alcools, TAFT (35) estime que la formation de composé oxonium par addition du proton à l'alcool est négligeable. L'auteur considère que l'alcool se dissocie directement en l'ion carbonium adsorbé, qui est attiré par un site cationique du catalyseur, et un ion hydroxyle, qui occupe un site anionique.



- une étape lente : formation d'oléfine par perte d'un proton



Selon TAFT (35), l'étape finale se ferait par l'intermédiaire d'un complexe π instable :

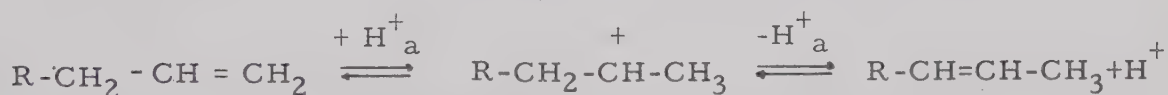


Il est difficile de fournir des preuves absolues du mécanisme de l'ion carbonium. Il permet cependant d'expliquer les phénomènes de déshydratation et il est en accord avec les propriétés des catalyseurs. Il semble pourtant en contradiction avec le type E_1 de la réaction de déshydratation en milieu acide homogène, pour laquelle l'étape lente est la formation du carbocation. En milieu hétérogène, par contre, la facilité d'échange de l'hydroxyle alcoolique à basse température permet de supposer une étape rapide. L'opération la plus difficile reste probablement l'arrachement du proton pour former l'oléfine à partir du carbocation.

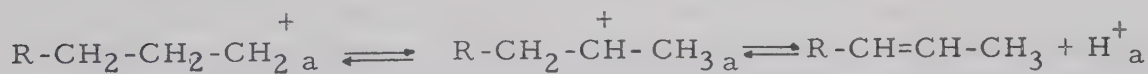
2. Isomérisation

On a expliqué l'isomérisation des oléfines par la théorie de l'ion carbonium. Après déshydratation, le carbocation adsorbé sur le catalyseur peut suivre deux voies différentes :

- soit donner l'oléfine, qui, par attaque d'un proton dans une autre position, forme un nouveau carbocation :

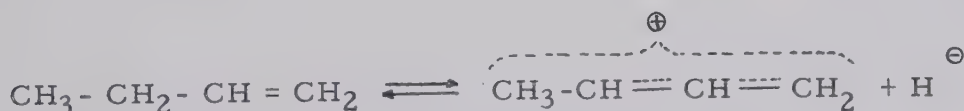


- soit s'isomériser préalablement en un nouveau carbocation, avant la désorption



Récemment LEFTIN et HERMANA (36) ont proposé un mécanisme différent en examinant l'isomérisation du butène-1

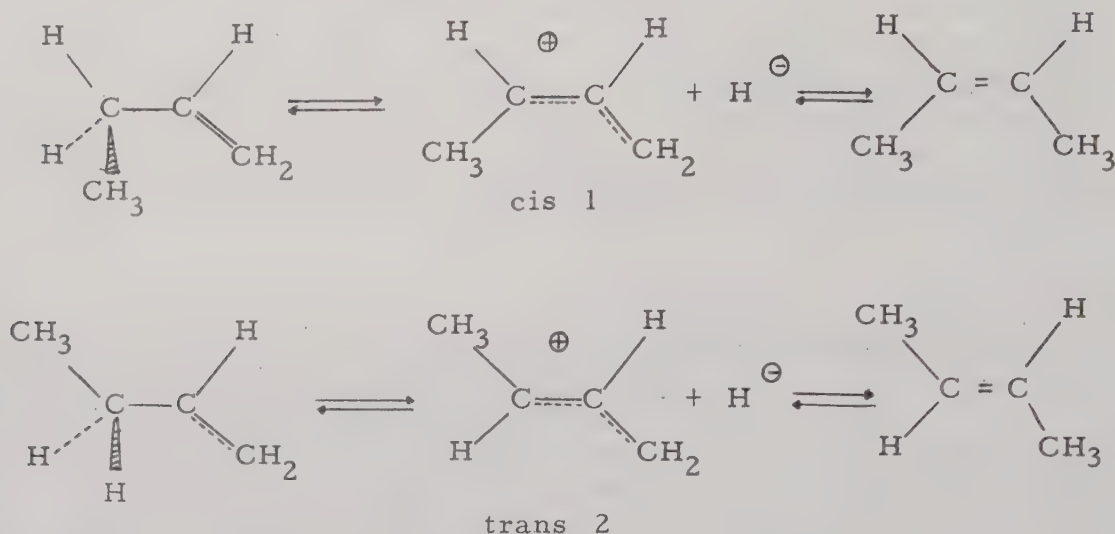
Les spectres I.R. et U.V. du butène-1 adsorbé sur silice-alumine font penser à un carbocation allylique, dont la formation fait appel à l'arrachement d'un ion hydruure par attaque des centres acides de LEWIS du catalyseur



Ce mécanisme est probable car il explique la formation préférentielle des isomères les moins stables thermodynamiquement dans la phase initiale de la réaction.

L'ion butényle existerait sous deux formes stéréochimiques, cis

statistiquement favorisée 1 et trans 2, conduisant ainsi à un rapport en oléfine $\frac{\text{cis}}{\text{trans}} > 1$, ce qui est vérifié par l'expérience.



B - CAS DES ALCOOLS ETHYLENIQUES

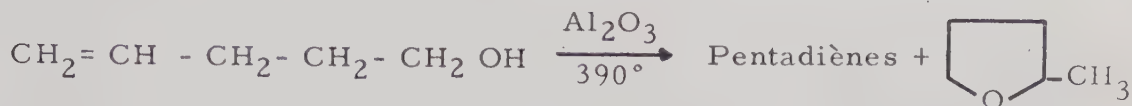
La déshydratation catalytique des alcools-éthyléniques en phase vapeur demeure complexe. Quelles que soient les positions de la fonction alcool et de la double liaison. Selon le catalyseur employé, le mélange obtenu est toujours constitué par des diènes isomères à doubles liaisons conjuguées ou non.

La déshydratation catalytique en phase vapeur des alcools α et β -éthyléniques a été assez bien étudiée.

a/ Les alcools α -éthyléniques du type $\text{R}-(\text{CH}_2)_n-\text{CHOH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ se déshydratent facilement sur alumine entre 250 et 360° en conduisant à un mélange de diènes isomères (37, 38, 39, 40), d'allènes et d'acétyléniques bisubstitués (38, 39) d'alcool de départ ou d'isomères dus à la transposition allylique (37, 38, 39, 41, 42, 43, 44) et d'étheroxydes (37, 41).

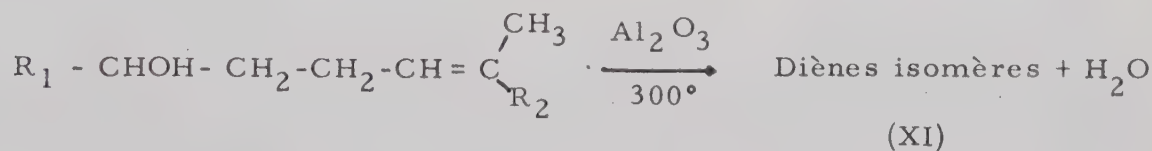
b/ Les alcools β -éthyléniques primaires ($\text{R} = \text{R}' = \text{H}$) et secondaires ($\text{R}' = \text{H}$) du type $(\text{R}, \text{R}')-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ résistent bien à la déshydratation sur alumine. Seule la scission en aldéhyde et propène est observée (45, 46). Les alcools tertiaires se déshydratent facilement (46, 48, 49) en donnant des hydrocarbures isomères et des polymères (46, 48).

c/ Quant aux alcools γ -éthyléniques, ils n'ont fait l'objet que d'un très petit nombre de travaux. Lors de la déshydratation du pentène-4 ol-1 sur Alumine à 390°, R. PAUL (47) isola à côté des diènes isomères attendus, un peu de méthyl-2 tétrahydrofuranne :



II - Résultats obtenus

Par passage sur Alumine à 300°, les alcools secondaires γ -éthyléniques (X) conduisent à un mélange complexe de diènes isomères (XI). (Tableau 2)



Nous aborderons successivement l'identification des différents diènes et l'étude des conditions expérimentales de déshydratation.

A - IDENTIFICATION DES DIENES

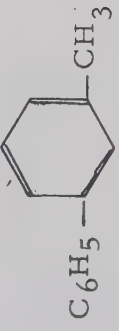
Ces diènes sont encore en général mal connus bien que plusieurs méthodes de synthèse soient utilisables

- déshydratation d'alcool éthylénique en phase homogène (50) ou hétérogène (51)
- pyrolyse de β -hydroxy esters éthyléniques (52)
- condensation de l'acétylène sur les oléfines à 360° sous pression (53)

Par hydrogénation, le mélange initial ne conduit qu'à un seul alcane, ce qui indique l'absence de transposition du squelette hydrocarboné. La réaction de déshydratation est donc la réaction prépondérante, suivie de transpositions pour former des isomères éthyléniques de position. La séparation des diènes isomères est réalisée par C.P.V. préparative et l'identification est essentiellement obtenue à l'aide des méthodes spectrales (IR, UV, RMN) puisque les composés ne sont obtenus qu'en très faibles quantités. La stéréochimie des diènes a pu dans certains cas être

TABLEAU 2

ALCOOL χ -ETHYLENIQUE R_1 -CHOH-CH ₂ -CH ₂ -CH=C $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ R_2 \end{smallmatrix}$ (X)	COMPOSES OBTENUS SUR ALUMINE à 300° (vitesse de coulée 0, 12g/mn) (XI)	%	Temps de rétention	n_D^{25}	Rdt global réaction %
$R_1 = CH_3, R_2 = H$ (1)	CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂ -CH=CH-CH ₃ <u>trans</u>	35%	7mn40s	1,4172	
	C ₇ H ₁₂ non identifié	6%	8mn15s		
	CH ₃ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃ mélange 3 isomères	43%	9mn 9mn40s 10mn30s 13mn 14mn	1,4310	90%
	CH ₃ -CH ₂ -CH=CH-CH=CH-CH ₃ mélange de 2 isomères	16%			
$R_1 = R_2 = CH_3$ (2)	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₃ -C $\begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$	11%	14mn15s	1,4210	
	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₂ -CH=C $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$	29%	15mn45s	1,4287	
	C ₈ H ₁₄ non identifié	10%	16mn30s		
	CH ₃ -CH=CH-CH ₂ -CH=C $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ <u>trans</u>	14%	18mn	1,4364	91%
	CH ₃ -CH=CH-CH ₂ -CH=C $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ <u>cis</u>	20%	18mn30s	1,4370	
	CH ₃ -CH ₂ -CH=CH-CH=C $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ <u>trans</u>	16%	24mn	1,4643	

$R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$ (3)	$C_6H_5-CH=CH-CH_2-CH=C\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ Stéréoisomères H.C. non identifié $C_6H_5-CH=CH-CH=CH-C\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ Stéréoisomères 	56% 14% 27% 3%	16mn 17mn 20mn 24mn	1,5504 1,5830 1,5980	75 %
--	--	-------------------------------------	--	------------------------------------	------

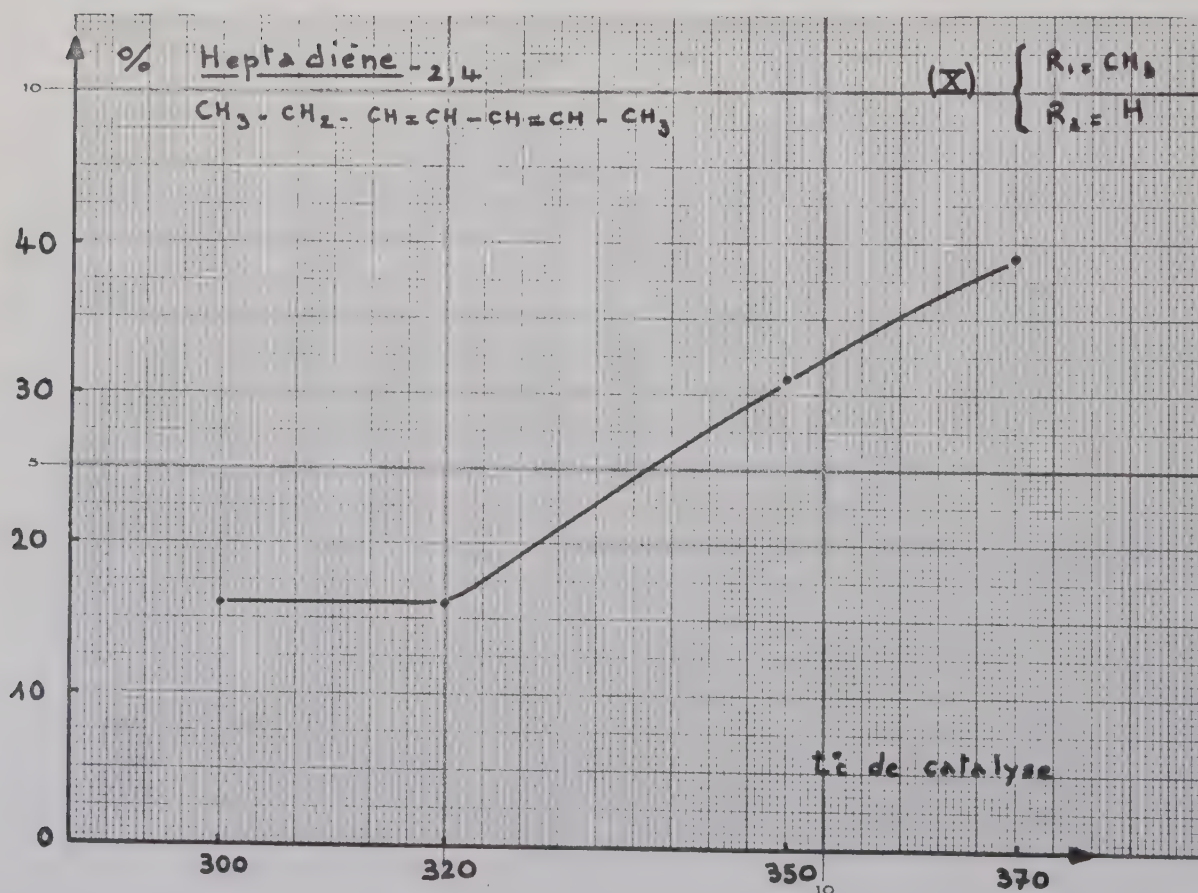
N.B. Les temps de rétention ont été déterminés sur colonne

- Carbowax 20 M à 100° pour (1)
- Silicone Rubber à 110° pour (2)
- Apiezon L à 230° pour (3)

précitée . On observe ainsi que les diènes obtenus directement par déshydratation du méthyl-₆ heptène-₅ ol-₂ X ($R_1 = R_2 = CH_3$) , présentent un rapport $\frac{cis}{trans} > 1$. Cette observation ne permet pas de confirmer les données stéréochimiques précédemment discutées avec le butène-₁ car l'étude cinétique n'a pas été tentée. La complexité du mélange obtenu ne permet pas d'envisager une telle étude.

B - ETUDE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES SUR LA REACTION DE DESHYDRATATION.

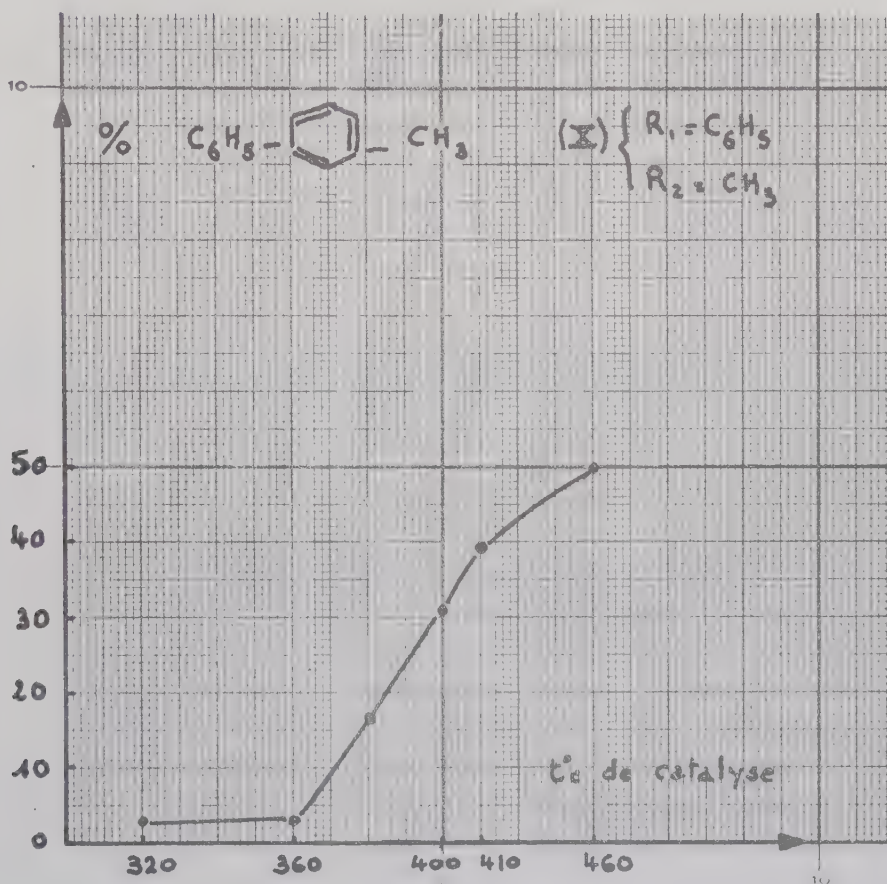
1. Influence de la température



Graphique 3 - Déshydratation de l'Heptène-₅ ol-₂ sur Alumine

- A vitesse de coulée constante (0,12 g/mn), l'élévation de la température de la catalyse favorise la formation des diènes conjugués (graphique 3).

- Dans le cas de $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$, la réaction d'aromatisation prend des proportions croissantes (graphique 4).



Graphique 4 - Déshydratation du méthyl-5 phényl-1 hexène-4 ol-1 sur Alumine.

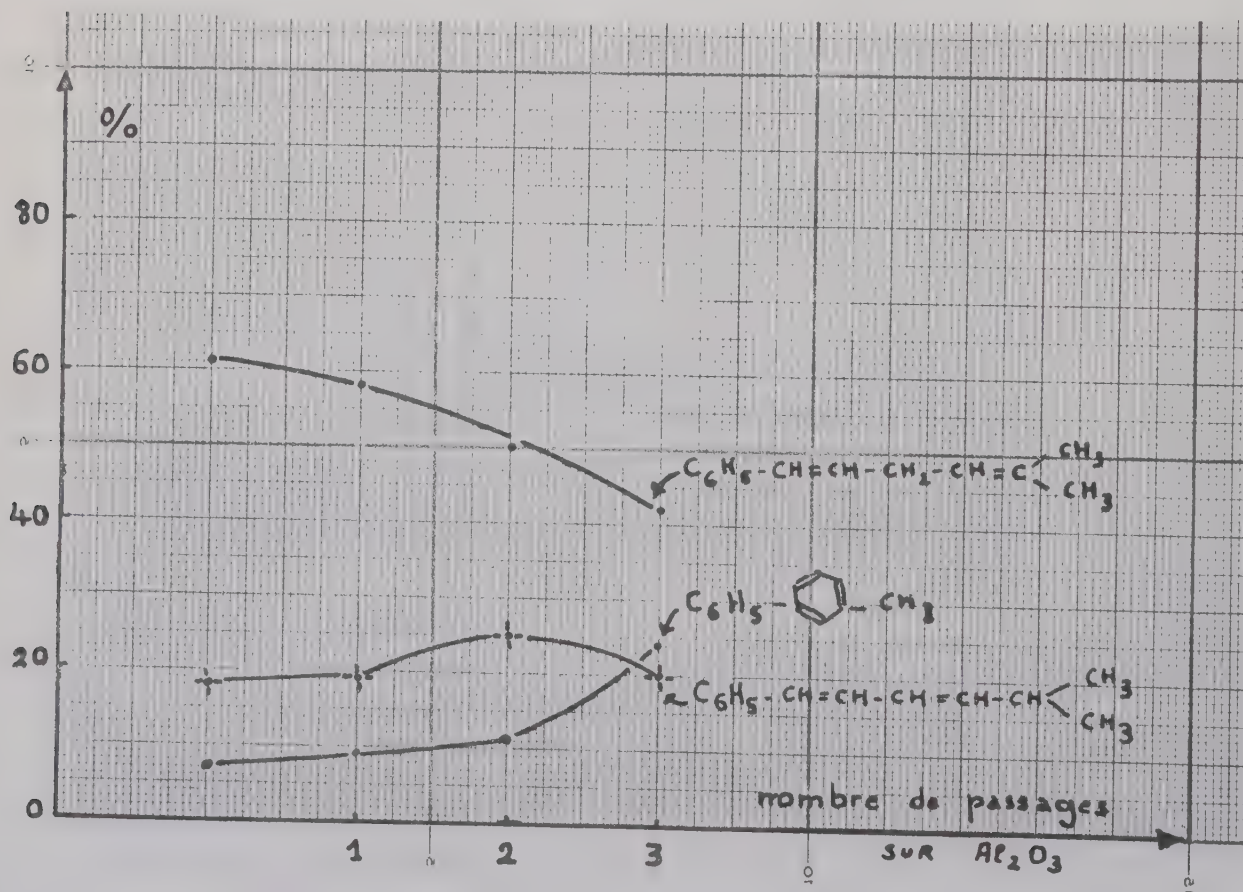
2. Influence du nombre de passages sur alumine

Les passages répétés d'un mélange donné de diènes sur alumine, à température constante (320°) et à vitesse de coulée constante (0,12 g/mn), favorisent l'isomérisation en diène conjugué comme le

montrent les chiffres ci-dessous : X ($R_1 = R_2 = \text{CH}_3$)

nombre de passages	1	2	3
% $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH=C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	16	44	53

Dans le cas de $R_1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $R_2 = \text{CH}_3$, la présence du noyau aromatique et la formation secondaire de méthyl-3 biphényle atténue de façon sensible cette tendance (graphique 5).



Graphique 5

Conclusion .

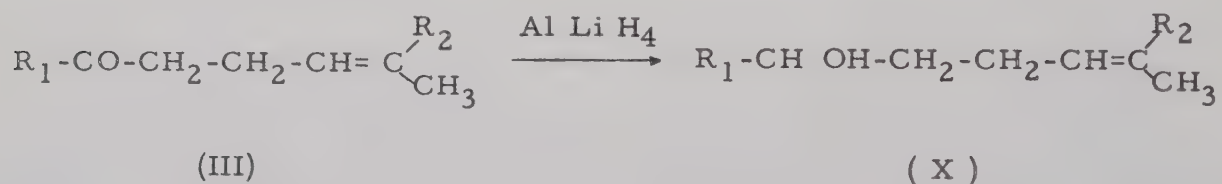
La déshydratation des alcools γ -éthyléniques secondaires sur alumine provoque la formation de diènes isomères, qui évoluent vers la forme conjuguée la plus stable. La réaction d'isomérisation des alcools secondaires en cétones, observée avec l'acide polyphosphorique en phase homogène (2) n'est pas obtenue.

L'aromatisation faible pour les aryl carbinols secondaires γ -éthyléniques peut devenir la réaction prépondérante avec une élévation de température lors du traitement catalytique.

PARTIE EXPERIMENTALE

I - Obtention d'alcools secondaires γ -éthyléniques

En partant des cétones γ -éthyléniques (III) préparées précédemment, nous avons utilisé l'alumino-hydrure de lithium pour réduire sélectivement la fonction cétone (2) :



Les alcools secondaires γ -éthyléniques correspondants (X) ont été obtenus avec des rendements assez élevés; tous sont déjà connus (2)

(X)	Rendement %
$\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{H}$	85
$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$	90
$\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$	92

II - Déshydratation catalytique d'alcools secondaires γ -éthyléniques

- Appareillage

L'appareil est identique à celui utilisé pour la cyclodéshydratation des cétones (page 22).

- Mode opératoire

a/ Activation et conditionnement du catalyseur (cf. page 22)

b/ Déshydratation

La température du lit catalytique est portée à 300-320°. On coule l'alcool à la vitesse de 0,12 g/mn. Dans le récepteur on recueille deux couches :

- une couche inférieure aqueuse, incolore.
- une couche supérieure que l'on sèche sur sulfate de sodium.

On élimine par simple distillation, les produits lourds éventuels, et on étudie le mélange obtenu par chromatographie en phase gazeuse.

I - Déshydratation catalytique de l'Heptène-5 ol-2

(X. $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$)



Réactif . Heptène-5 ol-2 22,8 g (0,2 mole)

On récupère par distillation ($E_{760} = 90-110^\circ C$) un mélange d'hydrocarbures extrêmement volatils pesant 17,4 g ; Rdt global = 90 %.

Les hydrocarbures sont séparés par chromatographie préparative en phase gazeuse sur colonne Carbowax 20 M de 6 m de long à 100°C (Figure 2)

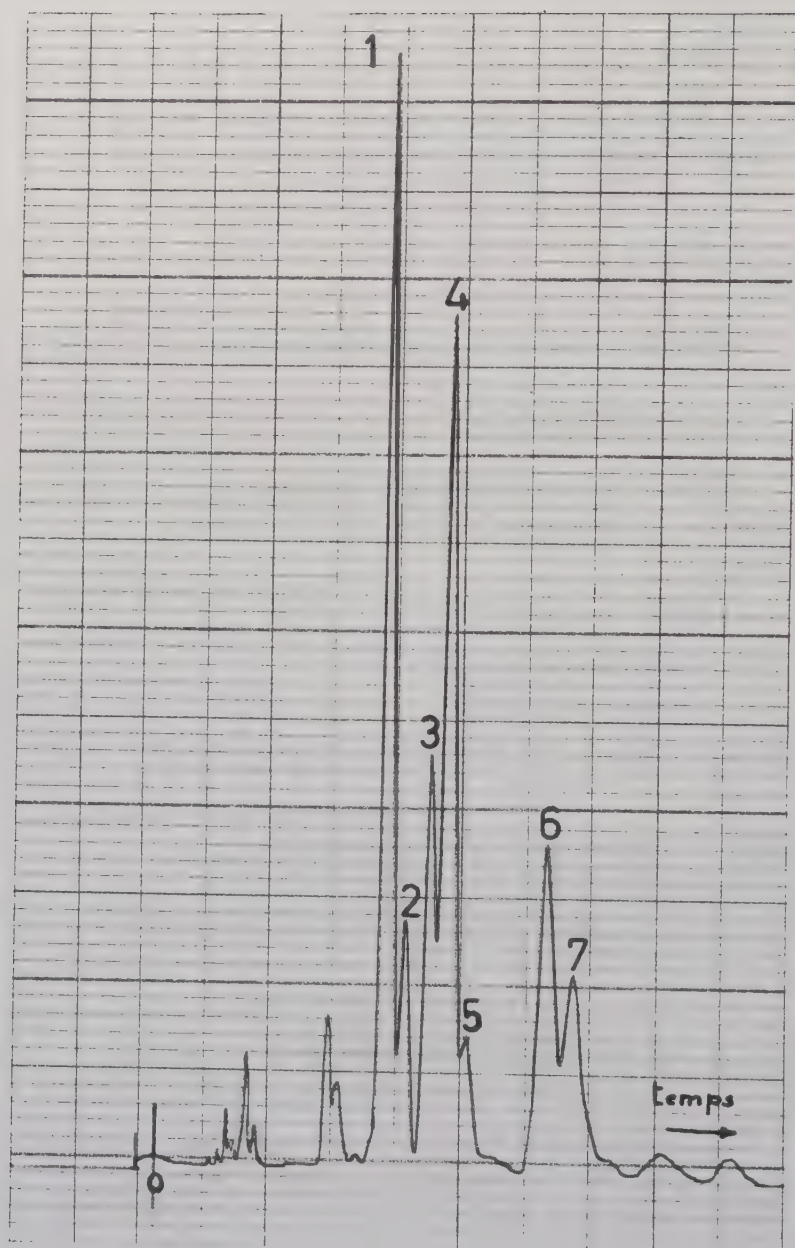


Figure 2 - Chromatogramme des produits de déshydratation de l'Heptène-5 ol-₂ sur Alumine à 300°.

Le Tableau 3 présente les différents composés avec leur temps de rétention et leur pourcentage relatif.

TABLEAU 3

Pic n°	Temps de rétention	FORMULE	POURCENTAGE
1	7 mn 40 s	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ <u>trans</u>	35 %
2	8 mn 15 s	C_7H_{12} non identifié	6 %
3	9 mn	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	43 %
4	9 mn 40 s	mélange des 3 stéréo-	
5	10 mn 30 s	isomères	
6	13 mn	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	10 %
7	14 mn	stéréoisomères	6 %
			} 16%

a/ Heptadiène-1,5 trans (Pic n° 1)

Produit incolore, très volatil, s'hydrate rapidement, odeur forte.

$$n_D^{25} = 1,4172$$

Analyse C_7H_{12} : Calc. % : C 87,42 H 12,58
Tr. 87,14 12,67

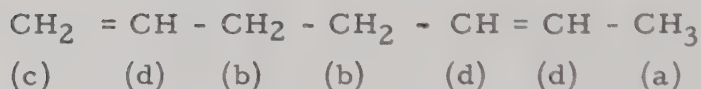
I.R. : (Spectre n° 1, page 101)

3 080 cm^{-1} et 3 010 cm^{-1} : ν (=CH)
2.960 cm^{-1} et 2 880 cm^{-1} : ν (CH_3)
2 930 cm^{-1} et 2 850 cm^{-1} : ν (CH_2)
1 830 cm^{-1} et 912 cm^{-1} : δ ($=\text{CH}_2$)
1 645 cm^{-1} : ν (C=C)
1 455 cm^{-1} : δ (CH_2)

$1\,445\text{ cm}^{-1}$ et $1\,380\text{ cm}^{-1}$: δ_{as} et δ_{s} (CH_3)
 990 cm^{-1} : γ ($\text{CH}=\text{CH}_2$)
 965 cm^{-1} : γ ($=\text{CH trans}$)

U.V. : transparent

R.M.N.



$\delta = 1,65\text{ ppm}$ 3 protons (doublet complexe) pour le méthyle (a)
 $\delta = 2,05\text{ ppm}$ 4 protons (multiplet) pour les méthylènes (b)
 $\delta = 4,95\text{ ppm}$ 2 protons (multiplet) pour le groupement (c)
 $\delta = 5,6\text{ ppm}$ 3 protons (multiplet) pour les éthyléniques (d)

b/ Heptadiène-2,5 cis-cis + trans-trans + cis-trans
 (Pics n° 3, 4 et 5)

Liquide incolore, volatil, s'hydrate facilement, odeur forte

$$n_{\text{D}}^{25} = 1,4310$$

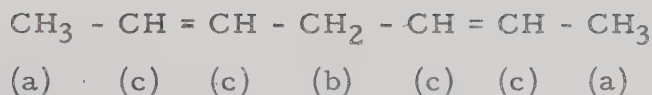
I.R. (Spectre n° 2, page 101)

$3\,060\text{ cm}^{-1}$ et $3\,000\text{ cm}^{-1}$: ν ($=\text{CH}$)
 $2\,940\text{ cm}^{-1}$ et $2\,880\text{ cm}^{-1}$: ν (CH_3)
 $2\,910\text{ cm}^{-1}$ et $2\,840\text{ cm}^{-1}$: ν (CH_2)
 $1\,647\text{ cm}^{-1}$ et $1\,587\text{ cm}^{-1}$: ν ($\text{C}=\text{C}$) les composés trans-trans et cis-cis absorbent respectivement à $1\,642\text{ cm}^{-1}$ et $1\,587\text{ cm}^{-1}$

1 440 cm ⁻¹	et 1 370 cm ⁻¹	:	δ_{as} et δ_s (CH ₃)
1 395 cm ⁻¹		:	β (=CH cis)
860 cm ⁻¹		:	γ (=CH) trans
695 cm ⁻¹		:	γ (=CH) cis

U.V. transparent

R.M.N.



= 1,60 ppm	6 protons (ensemble complexe de 2 doublets) pour les méthyles (a)
= 2,60 ppm	2 protons (triplet) pour le méthylène (b)
= 5,2 ppm	4 protons (multiplet) pour les éthyléniques (c)

L'ensemble des données spectrales et chromatographiques permettent de conclure à la formule $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$ avec la présence des 3 isomères géométriques.

c/ Heptadiène-2,4 (Pics n° 6 et 7)

Liquide incolore, volatil, s'hydrate rapidement

$E_{760} = 110^\circ\text{C}$ $n_D^{25} = 1,4518$ (54)

Analyse C_7H_{12} :	Calc. % :	C 87,42	H 12,58
	Tr.	87,21	12,55

I.R. En accord avec (54)

3 010 cm ⁻¹	:	ν (=CH)
2 960 cm ⁻¹ et 2 860 cm ⁻¹	:	ν (CH ₃)
2 920 cm ⁻¹ et 2 840 cm ⁻¹	:	ν (CH ₂)
1 630 cm ⁻¹ , 1 657 cm ⁻¹ et 1 605 cm ⁻¹	:	ν (C=C)

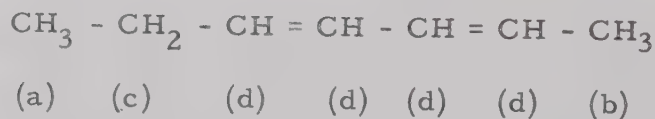
1 465 cm ⁻¹	:	δ	(CH ₂)
1 450 cm ⁻¹ et 1 375 cm ⁻¹	:	δ	(CH ₃)
1 405 cm ⁻¹	:	β	(CH=CH)cis
985 cm ⁻¹	:	γ	(=CH)trans
710 cm ⁻¹	:	γ	(=CH)

U.V. : effectué en solution dans le cyclohexane, le spectre confirme la structure conjuguée des doubles liaisons :

$$\lambda_m = 228 \text{ m}\mu \quad \epsilon_m = 26\,000$$

En accord avec (54).

R.M.N. : confirme la structure



- $\delta = 1 \text{ ppm}$: 3 protons (triplet 1, 2, 1) pour le méthyle (a), couplés au méthylène (c). $J = 7 \text{ cps}$
- $\delta = 1,7 \text{ ppm}$: 3 protons (doublet 1, 1) pour le méthyle (b), couplés à l'éthylénique voisin. $J = 6 \text{ cps}$
- $\delta = 2,1 \text{ ppm}$: 2 protons (quintuplet 1, 4, 6, 4, 1) pour le méthylène(c) $J = 7 \text{ cps}$
- $\delta = 5,8 \text{ ppm}$: 4 protons (multiplet complexe) pour les éthyléniques (d).

Les produits correspondant aux deux Pics n° 6 et 7 ont été isolés et on peut constater :

$$\text{Pic n° 6} \quad n_D^{25} = 1,4520$$

I.R. :

- 1 630 cm⁻¹ : ν (C=C) (correspondant à isomère trans-trans conjugué)
- 985 cm⁻¹ : γ (=CH) trans

Absence totale de bande cis à 1 405 cm⁻¹ et 710 cm⁻¹

R.M.N. Le Spectre, tout en confirmant l'enchaînement $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH=CH-CH}_3$ n'a pas fourni d'autres précisions concernant la structure géométrique.

U.V. (cyclohexane)

$$\lambda_m = 228 \text{ m}\mu \quad \epsilon_m = 26.850$$

En s'appuyant sur les données spectrales Infra-rouge on peut admettre que le pic n° 6 correspond très probablement à l'isomère trans-trans.

$$\text{Pic n°7} \quad n_D^{25} = 1,4457$$

I.R. :

$$\begin{array}{ll} 1\,660 \text{ cm}^{-1} \text{ et } 1\,605 \text{ cm}^{-1} & = \nu \text{ (C=C)} \\ 1\,410 \text{ cm}^{-1} & = \beta \text{ (CH=CH) cis} \\ 985 \text{ cm}^{-1} & = \gamma \text{ (=CH) trans} \\ 710 \text{ cm}^{-1} & = \gamma \text{ (=CH) cis} \end{array}$$

U.V. : (cyclohexane)

$$\lambda_m = 230 \text{ m}\mu \quad \epsilon_m = 25.190$$

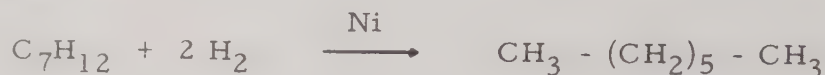
On ne peut conclure sur la configuration du composé.

Il s'agit :

- soit de la forme cis-trans
- soit de la forme trans-cis
- soit même du mélange des deux formes dans le cas où les 2 formes ne seraient pas distinguées par chromatographie en phase gazeuse.

Hydrogénation du mélange de diènes.

L'hydrogénation de 9,8 g (0,1 mole) du mélange d'heptadiène, en solution dans l'alcool méthylique et en présence de Nickel Raney, nous a conduit à l'heptane normal



Après distillation, on récupère 8 g d'heptane - Rdt = 80 %

n-Heptane C_7H_{16}

$E_{760} = 98^\circ$

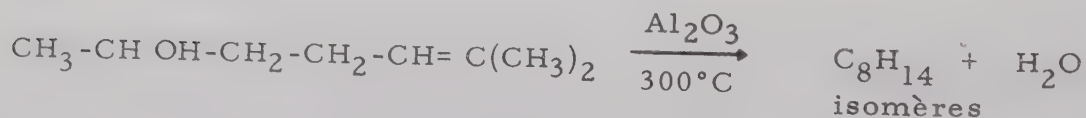
$n_D^{25} = 1,3842$

$d_4^{25} = 0,6780$

en accord avec (55)

Par chromatographie en phase gazeuse, l'hydrocarbure s'est révélé pur et exempt d'isomères ramifiés.

2 - Déshydratation catalytique du méthyl-6 heptène-5 ol-2 (X. $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$)



Réactif - Méthyl-6 heptène-5 ol-2 19 g (0,15 mole)

On récupère par distillation un mélange d'hydrocarbures ($E_{760} = 109-121^\circ$) pesant 15,7 g ; Rdt global = 91 % .

Les hydrocarbures sont séparés sur colonne Silicone Rubber SE 30 de 6 m de long à 110°C (Figure n° 3).

Le Tableau 4 présente les différents composés avec leur temps de rétention et leur pourcentage relatif.

TABLEAU 4

Pic n°	Temps de rétention	FORMULE	POURCENTAGE %
1	14 mn 15 s	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}_2$	11
2	15 mn 45 s	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_3$	29
3	16 mn 30 s	non identifié	10
4	18 mn	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{trans}}{ }{\text{C}}}-\text{CH}_3$	14
5	18 mn 30 s	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{cis}}{ }{\text{C}}}-\text{CH}_3$	20
6	24 mn	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{trans}}{ }{\text{C}}}-\text{CH}_3$	16

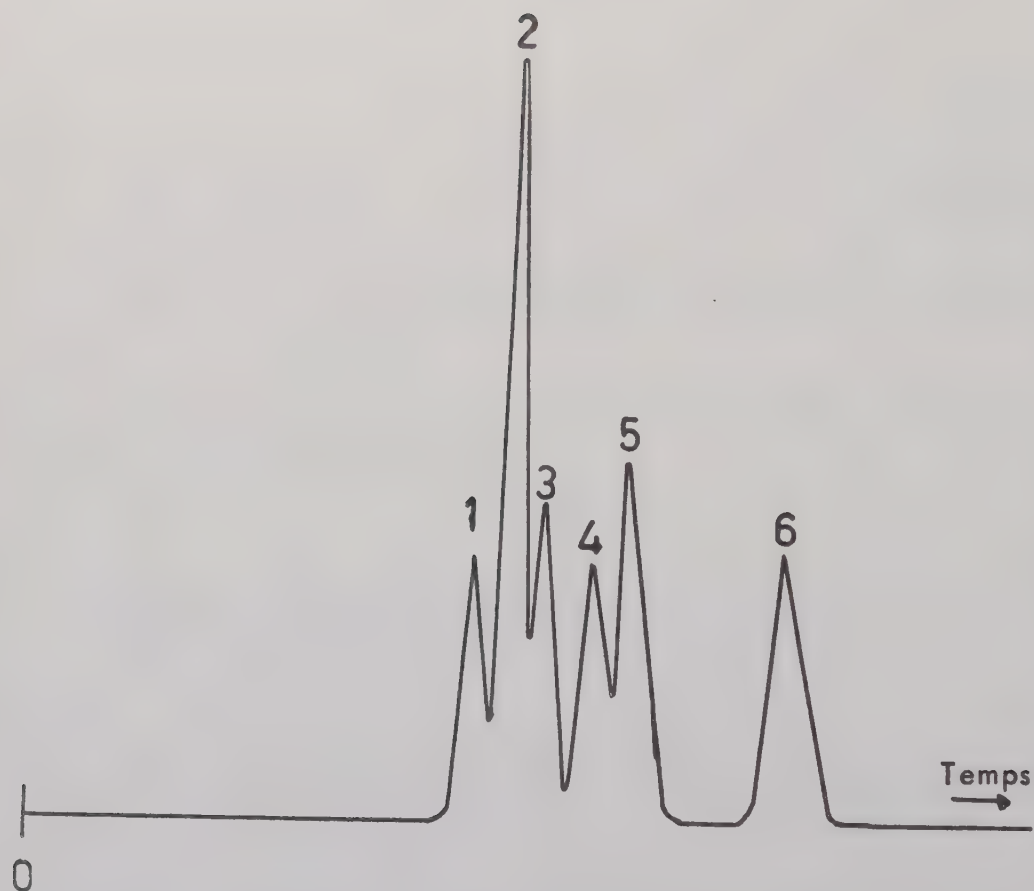


Figure 3 - Chromatogramme des produits de déshydratation du méthyl-6 heptène-5 ol-2 à 300° sur Alumine

a/ Méthyl-2 Heptadiène-1,6 (Pic n° 1)

Produit incolore, très mobile, très volatil, s'hydrate facilement

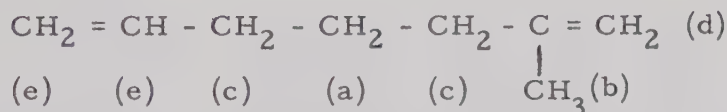
$$n_D^{25} = 1,4210$$

Analyse	C_8H_{14}	:	Calc. % :	C	87,19	H	12,81
			Tr.		87,08		12,70

I.R. : (Spectre n° 3 , page 101)

3 075 cm ⁻¹	:	ν	(=CH)
2 960 cm ⁻¹ et 2 860 cm ⁻¹	:	ν	(CH ₃)
2 860 cm ⁻¹ et 2 925 cm ⁻¹	:	ν	(CH ₂)
1 640 cm ⁻¹	:	ν	(C=C)
1 465 cm ⁻¹ et 1 380 cm ⁻¹	:	δ_{as} et δ_s	(CH ₃)
1 450 cm ⁻¹	:	δ	(CH ₂)
1 420 cm ⁻¹	:	β	(=CH ₂)
995 cm ⁻¹	:	γ	(=CH-R)
915 cm ⁻¹ et 890 cm ⁻¹	:	γ	(=CH ₂)

R.M.N. : (Spectre n° II , page 107)



δ	=	1,3 ppm	2 protons (multiplet) pour le méthylène (a)
δ	=	1,7 ppm	3 protons (singlet) pour le méthyle (b)
δ	=	1,96 ppm	4 protons (multiplet) pour les méthylènes (c)
δ	=	4,63 ppm	2 protons (singlet) pour les éthyléniques (d)
δ	=	4,9 et 5,6 ppm	3 protons (multiplets complexes) pour les éthyléniques (e)

b/ Méthyl-6 Heptadiène-1,5 (Pic n° 2)

Liquide incolore, très volatil , s'hydrate à l'air humide

$$n_D^{25} = 1,4287$$

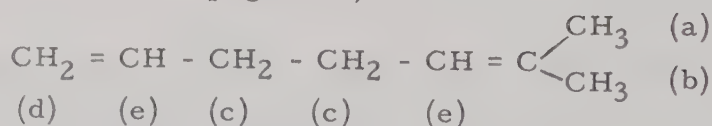
Analyse	C ₈ H ₁₄	:	Calc. %	C	87,19	H	12,81
			Tr.		87,07		12,74

I. R. : (Spectre n° 4, page 103)

3 080 cm ⁻¹ et 3 020 cm ⁻¹	=	ν	(=CH)
2 962 cm ⁻¹ et 2 872 cm ⁻¹	=	ν	(CH ₃)
2 920 cm ⁻¹ et 2 855 cm ⁻¹	=	ν	(CH ₂)

1 830 cm ⁻¹	et	912 cm ⁻¹	=	γ	(=CH ₂)	
1 678 cm ⁻¹	et	1 645 cm ⁻¹	=	ν	(CH = C $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$)	et ν (CH ₂ =CH)
1 445 cm ⁻¹	et	1 380 cm ⁻¹	=	δ_{as}	et δ_s (CH ₃)	
1 465 cm ⁻¹			=	δ	(CH ₂)	
1 420 cm ⁻¹			=	β	(=CH ₂)	
990 cm ⁻¹			=	δ	(-CH = CH ₂)	
890 cm ⁻¹	et	830 cm ⁻¹	=	δ	(-CH = C $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$)	

R.M.N. : (Spectre n° III , page 109)



δ	=	1,58	ppm	3	protons (singlet)	pour le méthyle (a) ou (b)
δ	=	1,67	ppm	3	protons (singlet)	pour le méthyle (b) ou (a)
δ	=	2,02	ppm	4	protons (multiplet)	pour les méthylènes (c)
δ	=	4,8	ppm	2	protons (multiplet)	pour les éthyléniques (d)
δ	=	5,1	ppm et 5,65 ppm	2	protons (multiplets)	pour les éthyléniques (e)

c/ Méthyl-2 Heptadiène-2,5 trans (Pic n° 4)

Liquide incolore , volatil , s'hydrate rapidement à l'air

$$n_D^{25} = 1,4364$$

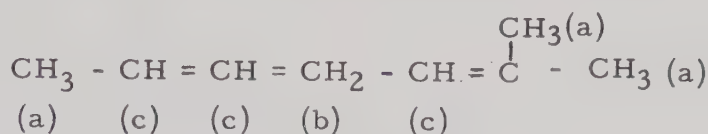
Analyse	C ₈ H ₁₄ :	Calc. % :	C	87,19	H	12,81
		Tr.		87,10		12,75

I.R. :

3 005 cm ⁻¹	:	ν	(=CH)
2 955 cm ⁻¹	:	ν	(CH ₃)
2 920 cm ⁻¹ et 2 843 cm ⁻¹	:	ν	(CH ₂)

1 650 cm ⁻¹	et 1 670 cm ⁻¹	:	ν	(C=C)
1 470 cm ⁻¹	et 1 378 cm ⁻¹	:	δ_{as} et δ_s	(CH ₃)
963 cm ⁻¹		:	δ	(=CH-) <u>trans</u>
890 cm ⁻¹	et 830 cm ⁻¹	:	δ	(=CH = C < CH ₃)

R.M.N. : Le spectre ne permet pas de confirmer la forme trans, la partie éthylénique étant trop complexe. Il présente :



$\delta = 1,67$ ppm	9 protons correspondant aux méthyles (a); la figure est complexe car ils sortent en chevauchement
$\delta = 2,7$ ppm	2 protons (triplet) pour le méthylène (b), couplés aux éthyléniques voisins - J = 6,5 cps
$\delta = 5,25$ ppm	3 protons (multiplets complexes) pour les éthyléniques (c)

d/ Méthyl-2 Heptadiène-2,5 cis (Pic n° 5)

Liquide incolore, volatil, s'hydrate facilement à l'air -

$$n_D^{25} = 1,4370$$

Analyse	C ₈ H ₁₄	Calc. % :	C	87,19	H	12,81
		Tr.		87,04		12,85

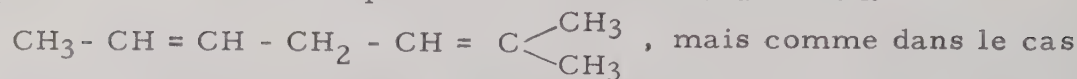
I.R. : (Spectre n° 5, page 103)

3 010 cm ⁻¹		:	ν	(=CH)
2 960 cm ⁻¹	et 2 870 cm ⁻¹	:	ν	(CH ₃)
2 910 cm ⁻¹	et 2 850 cm ⁻¹	:	ν	(CH ₂)
1 657 cm ⁻¹	et 1 670 cm ⁻¹	:	ν	(C=C) <u>cis</u> et ν (HC=C < CH ₃)
1 445 cm ⁻¹	et 1 375 cm ⁻¹	:	δ_{as} et δ_s	(CH ₃)

1 465 cm ⁻¹	:	δ (CH ₂)
1 405 cm ⁻¹	:	β (CH=CH) cis
885 cm ⁻¹ et 830 cm ⁻¹	:	γ (<u>CH</u> =C $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$)
695 cm ⁻¹	:	γ (=CH) cis

R.M.N. :

Le spectre confirme l'enchaînement



de la forme trans, il est difficile de retrouver dans la figure complexe formée par les éthyléniques, le couplage caractéristique de l'enchaînement cis.

e/ Méthyl-2 Heptadiène-2,4 trans

Liquide incolore, volatil, s'hydrate à l'air.

$$n_D^{25} = 1,4643$$

Analyse	C ₈ H ₁₄	: Calc. % :	C	87,19	H	12,81
		Tr.		87,06		12,80

I.R. : (Spectre n° 6, page 103)

3 020 cm ⁻¹	:	ν (=CH)
2 960 cm ⁻¹ et 2 870 cm ⁻¹	:	ν (CH ₃)
2 915 cm ⁻¹ et 2 853 cm ⁻¹	:	ν (CH ₂)
1 670 cm ⁻¹ et 1 630 cm ⁻¹	:	ν (C=C)
1 465 cm ⁻¹	:	δ (CH ₂)
1 445 cm ⁻¹ et 1 380 cm ⁻¹	:	δ_{as} et δ_s (CH ₃)
960 cm ⁻¹	:	γ (=CH) trans
870 cm ⁻¹ et 820 cm ⁻¹	:	γ (<u>-CH</u> =C $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$)

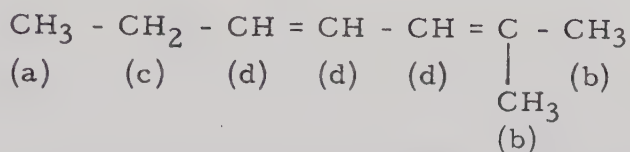
U.V. : Effectué en solution dans le cyclohexane à la concentration de $5,3 \cdot 10^{-5}$ mole/litre, le spectre confirme la structure conjuguée des doubles liaisons.

$$\lambda_m = 236,5 \text{ m}\mu \quad \epsilon_m = 13.700$$

Résultat en accord avec la règle de WOODWARD (26)

$$\begin{aligned} \lambda_m &= \lambda_m (\text{butadiène-1,3}) + (4 \times 5 \text{ m}\mu) \\ &= 215 + 20 = 235 \text{ m}\mu \end{aligned}$$

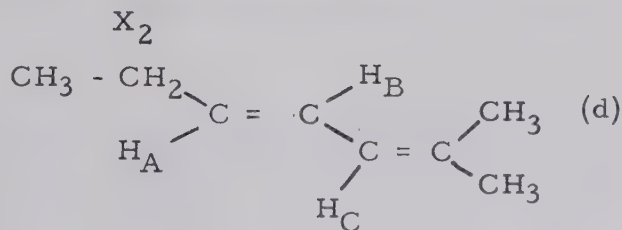
R.M.N.: (Spectre n° IV, page 109)



- $\delta = 1 \text{ ppm}$ 3 protons (triplet 1-2-1) pour le méthyle (a)
couplés au méthylène (c) - $J = 7 \text{ cps}$
- $\delta = 1,75 \text{ ppm}$ 6 protons (singlet) pour les méthyles (b)
- $\delta = 2,10 \text{ ppm}$ 2 protons (quintuplet 1,4,6,4,1) pour le méthylène (c), couplés au méthyle (a) et à l'éthylénique voisin.
- $\delta = 5,80 \text{ ppm}$ 3 protons (multiplets complexes) pour les protons éthyléniques.

Remarque :

Le spectre étant bien résolu, nous avons retrouvé les figures exactes ainsi que les constantes de couplage, notamment, celle de l'enchaînement trans.

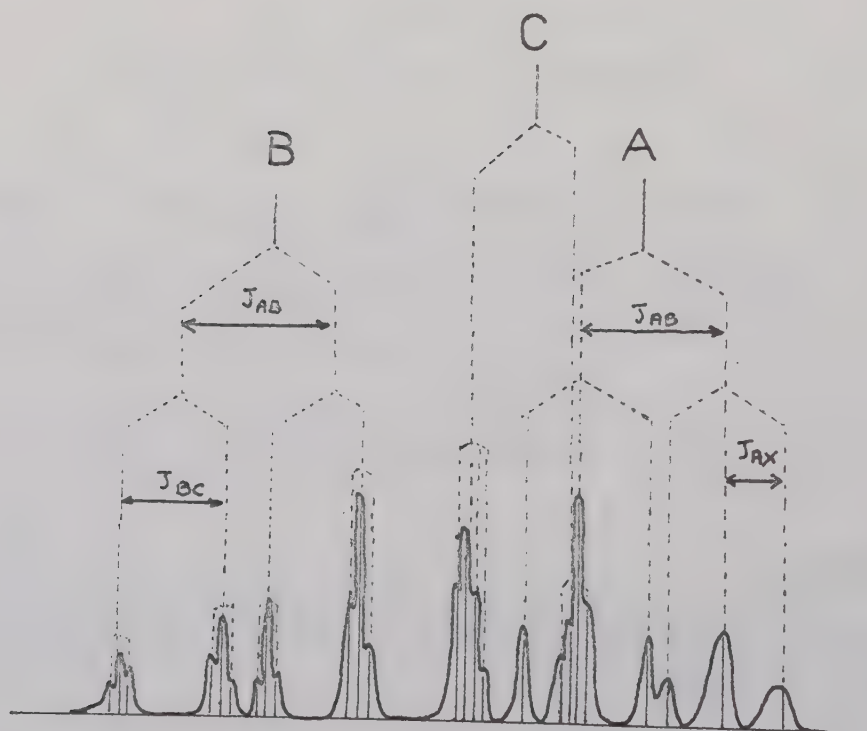


- Considérons le proton A : il constitue la partie A d'un système AB, décomposée par X_2 . Les 2 raies distantes de J_{AB} sont décomposées en un ensemble de 6 raies.

- Le proton B (partie B d'un système AB) donne 2 raies dédoublées chacune par le proton C, elles-mêmes composées de 2 triplets (par interaction de X₂).
- Le proton C donne 2 raies avec le proton B, chacune des raies étant décomposée par le groupement méthyle (d).

Sur le spectre, on peut calculer :

$$\begin{aligned}
 J_{AB} &= 15 \text{ cps} && \text{couplage caractéristique d'une liaison } \underline{\text{trans}} \\
 J_{BC} &= 9,5 \text{ cps} \\
 J_{BX} &= 1,3 \text{ cps}
 \end{aligned}$$



Partie du spectre correspondant aux protons éthyléniques A, B et C.

Hydrogénation du mélange de diènes.



L'hydrogénation de 12,8 g (0,116 mole) du mélange de diène dans l'alcool méthylique et en présence de Nickel Raney conduit au méthyl-2 heptane. Après distillation, on récupère l'isooctane : Rdt = 77 %

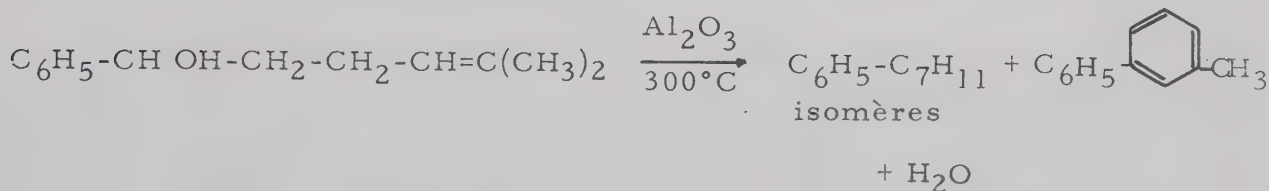
Méthyl-2 heptane C_8H_{18}

Liquide, $E_{760} = 116-117^\circ$ $n_D^{25} = 1,3943$ $d_4^{25} = 0,7050$

Analyse C_8H_{18}	:	Calc. %	:	C	84,12	H	15,88
		Tr.			84,01		15,74

En accord avec (56).

3 - Déshydratation catalytique du méthyl-5 phényl-1 hexène-4 ol-1 (X. $R_1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $R_2 = \text{CH}_3$)



Réactif - Méthyl-5 phényl-1 hexène-4 ol-1 38 g (0,2 mole)

On récupère par distillation un mélange d'hydrocarbures ($E_{13}=115-121^\circ$) pesant 25,8 g. Rdt = 75 %.

On observe la formation d'un résidu polymérisé assez important.

Les hydrocarbures sont séparés sur colonne Apiezon L (30 %) de 3 m de long ° 230° C.

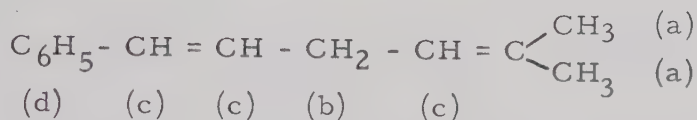
Le tableau 5 présente les différents composés avec leur temps de rétention et leur pourcentage relatif.

U.V. : effectué en solution dans le cyclohexane à la concentration de $4,3 \cdot 10^{-5}$ mole/litre, le spectre confirme la conjugaison d'une double liaison avec le noyau aromatique

$$\lambda_m = 243 \text{ m}\mu$$

$$\epsilon_m = 20.500$$

R.M.N. : en confirmant la structure envisagée le spectre a montré la présence d'un isomère possédant un groupement terminal $-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ (environ 11 %) et qui n'avait pu être détecté par chromatographie en phase gazeuse



$\delta = 1,05$ ppm doublet correspondant à un enchaînement $-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ (environ 11 %) de l'isomère non identifié.

$\delta = 1,7$ ppm 6 protons (singlet large) pour les méthyles (a)

$\delta = 3,4$ ppm 2 protons (triplet) pour le méthylène (b) couplés aux éthyléniques voisins $J = 6,5$ cps

$\delta = 5,9$ ppm 3 protons (multiplet) pour les éthyléniques (c)

$\delta = 7,1$ ppm 5 protons (multiplet) pour les aromatiques (d)

b/ Phényl-1 méthyl-5 hexadiène-1,3 (Pic n° 3)

Mélange de stéréoisomères

Liquide huileux, s'hydrate rapidement, se polymérise à l'air

$$n_D^{25} = 1,5830 \quad \text{en accord avec (57)}$$

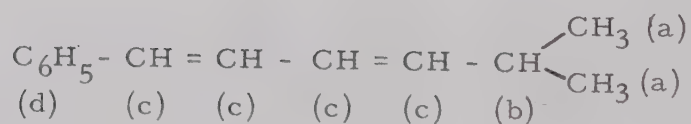
Analyse $\text{C}_{13}\text{H}_{16}$: Calc. % : C 90,64 H 9,36
Tr. 90,78 9,32

I.R. :

3 080 cm ⁻¹ , 3 060 cm ⁻¹ et 3 020 cm ⁻¹	:	ν (=CH)
2 970 cm ⁻¹ et 2 860 cm ⁻¹	:	ν (CH ₃)
1 650 cm ⁻¹ et 1 640 cm ⁻¹	:	ν (C=C)
1 600 cm ⁻¹ , 1 485 cm ⁻¹ et 1 450 cm ⁻¹	:	ν (C=C) aromatique
1 475 cm ⁻¹	:	δ_{as} (CH ₃)
1 375 cm ⁻¹ et 1 385 cm ⁻¹	:	δ' (-CH- CH ₃ CH ₃)
1 075 cm ⁻¹ et 1 035 cm ⁻¹	:	β (=CH) aromatique
750 cm ⁻¹	:	γ (=CH) aromatique
610 cm ⁻¹	:	γ (=CH) aromatique

U.V. : effectué en solution dans le cyclohexane à la concentration de 1,61.10⁻⁵ mole/litre, le spectre confirme la double conjugaison de 2 doubles liaisons et d'une double liaison avec le noyau

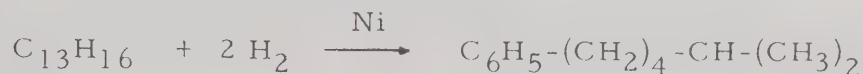
$$\lambda_m = 278 \text{ et } 287 \text{ m}\mu \quad \epsilon_m = 43.500$$

R.M.N. :

δ = 1,0 ppm	6	Protons (doublet 1,1) pour les méthyles (a) couplés au proton (b) - J = 7 cps
δ = 2,3 ppm	1	proton (septuplet) pour le proton (b) couplé aux méthyles (a) et à l'éthylénique voisin J = 7 cps
δ = 6,1 ppm	4	protons (multiplets) pour les éthyléniques (c)
δ = 7,2 ppm	5	protons (multiplet) pour les protons aromatiques (d).

c/ Méthyl-₃ biphényle (Pic n° 4)

Composé dont les constantes physiques et le spectre infra-rouge sont identiques à ceux trouvés dans la première partie de notre travail (cf. page 28).

Hydrogénation du mélange de diènes

Par hydrogénation catalytique dans l'alcool absolu et en présence de Nickel Raney , 9 g du mélange d'hydrocarbures ont conduit à 9 g de phényl-1 méthyl-5 hexane. Rdt = 90 %.

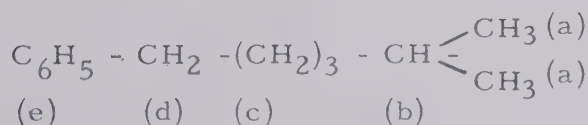
Liquide incolore, huileux

$$E_{15} = 118^\circ \quad n_D^{25} = 1,4819 \quad d_4^{25} = 0,8472$$

Analyse $\text{C}_{13}\text{H}_{20}$	: Calc. %	C	88,56	H	11,44
	Tr.		88,76		11,20

I.R. :

3 080 cm^{-1}	, 3 060 cm^{-1} et 3 030 cm^{-1}	: ν (=CH)
2 950 cm^{-1}	et 2 862 cm^{-1}	: ν (CH_3)
2 920 cm^{-1}	et 2 850 cm^{-1}	: ν (CH_2)
1 610 cm^{-1}	, 1 500 cm^{-1} et 1 460 cm^{-1}	: ν (C=C) aromatique
1 470 cm^{-1}		: δ (CH_2)
1 465 cm^{-1}		: δ_{as} (CH_3)
1 390 cm^{-1}	et 1 370 cm^{-1}	: δ' ($-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$)
1 075 cm^{-1}	et 1 035 cm^{-1}	: β (=CH) aromatique
745 cm^{-1}		: γ (=CH) aromatique
700 cm^{-1}		: γ (=CH) aromatique

R.M.N.

δ = 0,85 ppm	6 protons (doublet 1,1) pour les méthyles (a) couplés avec le proton (b) - J = 7 cps
δ = 1,4 ppm	7 protons (multiplets) pour les protons (b) et (c)
δ = 2,55 ppm	2 protons (triplet 1-2-1) pour le méthylène (d) J = 7 cps
δ = 7,1 ppm	5 protons (singlet) pour les protons aromatiques(e)

Par chromatographie en phase gazeuse, le composé s'est révélé exempt d'isomères ramifiés, ce qui confirme l'absence d'isomérisation du squelette.

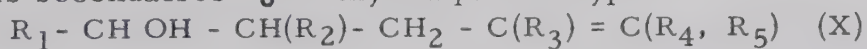
CHAPITRE II

REACTIONS DU METHYL-6 HEPTENE-5 OL-2 EN PHASE VAPEUR SUR UN CATALYSEUR A BASE DE SILICE ET D'ALUMINE

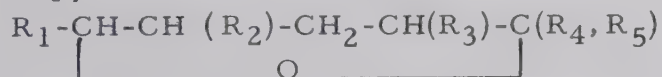
PARTIE THEORIQUE

Généralités

COLONGE, DESCOTES et MUGNIER (2) ont montré que les alcools secondaires γ -éthyléniques du type:

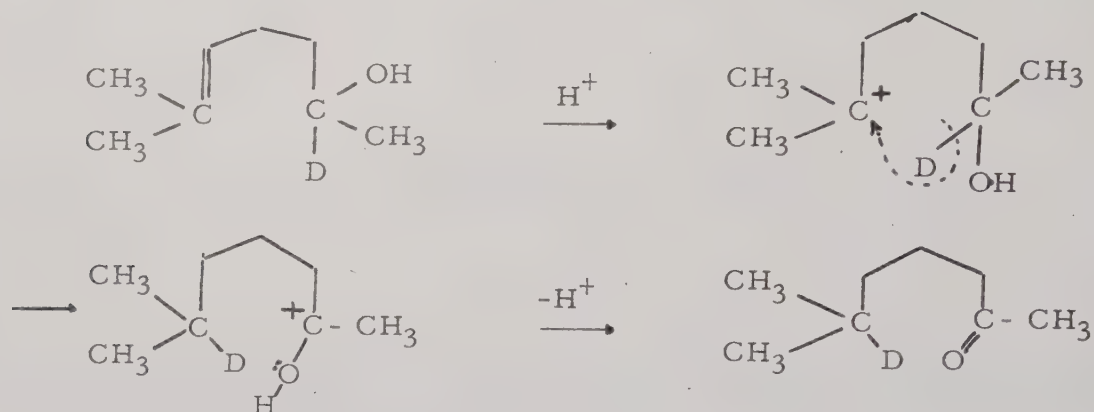


et les tétra- hydropyrannes correspondants



traités par l'acide polyphosphorique à 100°C, s'isomérisaient en cétones saturées $R_1 - \overset{\text{O}}{\text{C}} - CH(R_2) - CH_2 - CH(R_3) - CH(R_4, R_5)$ à condition que l'alcool (X) présente une disubstitution R_4 et $R_5 \neq H$ et que $R_1 \neq C_6H_5$. (Le cas $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = R_3 = H$ et $R_4 = R_5 = CH_3$ fera l'objet du prochain chapitre).

Le mécanisme, récemment démontré par deutération (58) fait intervenir un transfert d'ion hydrure :



Après avoir constaté que l'alumine provoquait les réactions normales de déshydratation et d'isomérisation en diènes (chap. I), nous avons étudié le comportement du méthyl-6 heptène-5 ol-2 vis à vis d'un catalyseur à base de silice et d'alumine, dont l'acidité est certainement plus proche de celle de l'acide polyphosphorique que l'alumine. Il paraît bien établi que les catalyseurs au gel de silice et d'alumine ont des propriétés acides dues peut-être à des ions H^+ de constitution.

Résultats obtenus .

Par passage sur Silice-Alumine (catalyseur du type "Ketjen" 87 % SiO_2 - 13 % Al_2O_3) le méthyl-6 heptène-5 ol-2 , donne lieu à des réactions variées, fonction essentiellement de la température et de la vitesse de coulée du réactif.

I . Cyclisation

La formation de triméthyl-2,2,6 tétra-hydropyranne , déjà réalisée en phase homogène sous l'action de l'acide sulfurique à 25 % (59), est quantitative sur silice-alumine à des températures voisines de 120°C (vitesse de coulée 0,08 g/mn).

2 . Isomérisation

L'isomérisation en méthyl-6 heptanone-2 intervient à des températures supérieures à celles de la cyclisation (environ 180°C) avec un rendement sensiblement inférieur (60 %) à celui obtenu (4) avec l'acide polyphosphorique (80 %).

3 . Déshydratation

Aux températures favorables à l'isomérisation, la réaction normale de déshydratation apparaît. Seul l'isooctane , produit d'hydrogénéation des diènes, a été isolé.

4 . Aromatisation

La déshydratation s'accompagne d'une cyclisation des diènes, suivie d'une dismutation en composé aromatique. On détecte ainsi un faible pourcentage de méthoxylène (2 %)

Le Tableau n° 6 regroupe les résultats obtenus avec le méthyl-6 heptène-5 ol-2 selon le catalyseur acide employé : Acide polyphosphorique (APP), H_2SO_4 , Silice-Alumine , Alumine .

TABLEAU 6

DESHYDRATATION DU METHYL-6 HEPTENE-5 OL-2 -

Catalyseur	A.P.P.	H ₂ SO ₄ 25%	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ "Ketjen"		Al ₂ O ₃
Température	100°C	100°C	120°C	180°C	300°C
Cyclisation	0	*** 78 %	97 %	traces	-
Isomérisation Méthyl-6 heptanone-2	* 80 %	-	-	60 %	...
Déshydratation Diènes	polymères	-	-	37 %	91 %
Aromatisation Métaxylène	-	-	-	2 %	

* Résultat donné par (4)

* * Résultat donné par (59)

N.B. Vitesse de coulée: sur Silice Alumine (0,08 g/mn)
et sur Al₂O₃ (0,12 g/mn)

Influence de la Température et de la Vitesse de coulée

Les Tableaux n° 7 et 8 groupent les résultats

TABLEAU 7

DESHYDRATATION DU METHYL-6 HEPTENE-5 OL-2 SUR SILICE-
ALUMINE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Composés	TEMPERATURE/KETJEN			
	120°	180°	220°	260°
Triméthyl-2, 2, 6 Tétrahydropyranne	97 %	traces	0	0
Méthyl-6 Heptanone-2	0	60 %	54 %	24 %
Diènes en C_8H_{14}	0	37 %	40 %	68 %
Métaxylène	0	2 %	4 %	6 %

On remarque qu'il existe :

- une température optimum pour l'isomérisation en cétone saturée (à vitesse de coulée donnée : 0,08 g/mn)

- une vitesse de coulée optimum pour l'isomérisation (à température donnée = 180°) . En dessous de cette vitesse, la déshydratation est importante et au dessus, la cyclisation en tétrahydropyranne atteint encore 37 %.

TABLEAU 8

DESHYDRATATION DU METHYL-₆ HEPTENE-₅ OL-₂
SUR SILICE-ALUMINE EN FONCTION DE LA VITESSE DE COULEE

Composés	Vitesse de coulée/KETJEN 180°		
	0,04 g/mn	0,08 g/mn	0,3 g/mn
Triméthyl-2, 2, 6 Tétrahydropyranne	0	traces	37 %
Méthyl-6 Heptanone-2	46 %	60 %	34 %
Diènes en C ₈ H ₁₄	51 %	37 %	26 %
Métaxylène	13 %	2 %	1 %

Nous avons également vérifié que :

- par passage sur silice alumine à 180°, le triméthyl-2, 2, 6 tétrahydropyranne conduit à la méthyl-6 heptanone-2 ; Rdt= 60 %.

- par passage sur alumine à 300°C, le triméthyl-2, 2, 6 tétrahydropyranne conduit à un mélange de diènes isomères, mis en évidence par l'isooctane, leur produit d'hydrogénation.

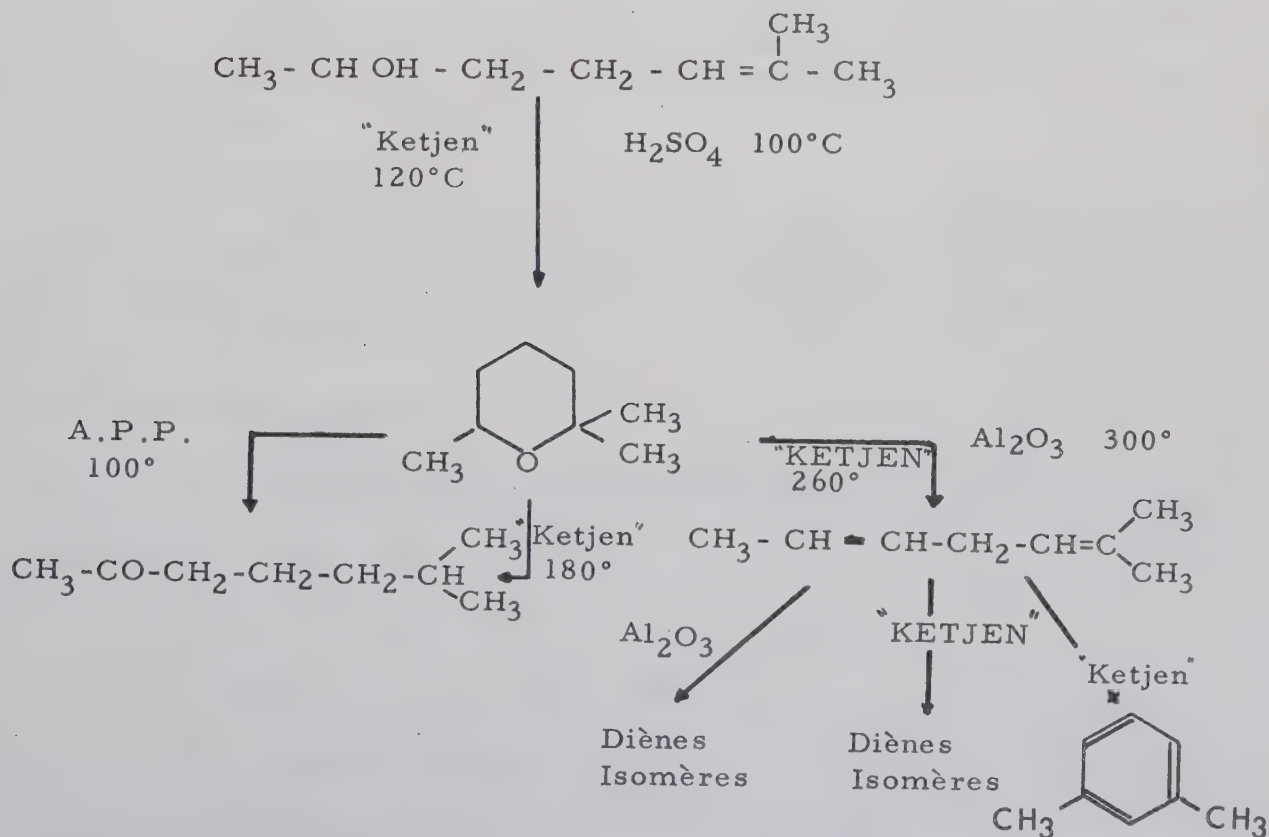
En Conclusion :

Ces résultats permettent donc d'orienter le processus réactionnel lors du traitement acide d'alcool γ -éthylénique en phase homogène ou hétérogène -

- en phase homogène , l'acide polyphosphorique ne provoque que l'isomérisation en cétone saturée et l'acide sulfurique ne favorise que la cyclisation en alcoyl tétrahydropyranne ,

- en phase hétérogène , l'alumine permet uniquement la déshydratation en diènes qui s'isomérisent en fonction de la température et du nombre de passages sur le catalyseur. Par contre, le catalyseur $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ favorise soit la cyclisation , soit l'isomérisation , soit la déshydratation suivie d'aromatisation, en fonction de la température et de la vitesse de coulée.

Le Schéma réactionnel semble donc être le suivant :



PARTIE EXPERIMENTALE

Appareillage - (cf. déshydratation catalytique sur Alumine
page 22)

Mode opératoire

a/ Préparation du catalyseur : Le catalyseur du type Ketjen (87 % SiO_2 - 13 % Al_2O_3) se présente sous forme d'une poudre fine . Il a été comprimé sous 10 tonnes de pression en petits cylindres de 2 mm de diamètre et de 3 m de hauteur .

b/ Réaction

Nous avons opéré de la même façon que pour la catalyse sur alumine . Après traitement habituel, les différents composés ont été séparés soit par distillation fractionnée, soit par chromatographie préparative en phase gazeuse .

Identification des composés

a/ Triméthyl-2, 2, 6 tétrahydropyranne $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$

Liquide très volatil , odeur menthée .

$$E_{760} = 120^\circ \quad n_D^{25} = 1,4219 \quad d_4^{25} = 0,842$$

constantes physiques en accord avec (59)

Analyse $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$:	Calc. %	C	74,94	H	12,58
	Tr.		75,03		12,42

Le spectre infra-rouge est superposable avec celui publié par (60).

b/ Méthyl-6 heptanone-2 $C_8H_{16}O$

Huile d'odeur très agréable

$$E_{760} = 160^\circ \quad n_D^{25} = 1,415 \quad d_4^{25} = 0,810$$

en accord avec (60 bis)

Le spectre infra rouge est superposable avec celui publié par (60)

c/ Méthyl-2 Heptane $CH_3-(CH_2)_3-CH(CH_3)_2$

L'hydrogénation des fractions légères de distillation de la méthyl-6 heptanone-2 a conduit à l'isooctane montrant ainsi la présence des diènes.

Liquide incolore

$$E_{760} = 117^\circ \quad n_D^{25} = 1,3970 \quad d_4^{25} = 0,7045$$

constantes physiques et spectre infra rouge identiques à ceux trouvés précédemment (cf. page 65).

d/ Métaxylène C_8H_{10}

En trop faible pourcentage dans le mélange, il a été isolé par chromatographie préparative en phase gazeuse, et identifié par son spectre Infra-rouge et son Analyse C_8H_{10} :

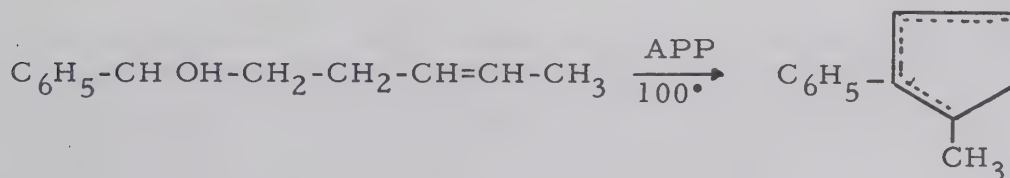
Calc. % :	C	90,50	H	9,50
Tr.		90,43		9,45

CHAPITRE III

CYCLODESHYDRATATION D'ALCOOL SECONDAIRE ARYLE γ - ETHYLENIQUE

PARTIE THEORIQUE

Comme l'ont signalé COLONGE, DESCOTES et MUGNIER(2) les alcools arylés γ -éthyléniques, traités par l'acide polyphosphorique à 100°, ne s'isomérisent pas en cétones saturées, mais conduisent par déshydratation, puis cyclisation des oléfines aux hydrocarbures arylcycléniques.

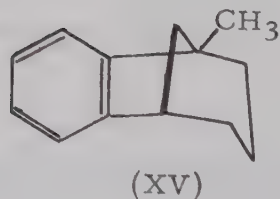
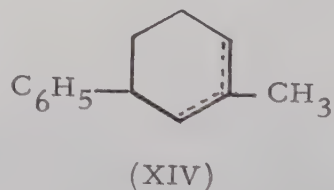
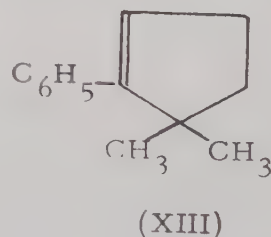
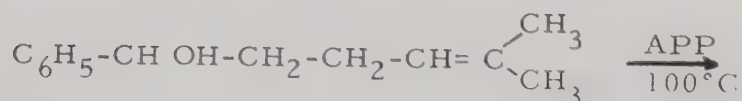


Des cyclisations de ce type ont été utilisées pour la synthèse de l'ionène (61) et des dérivés de l'Indane et de la tétraline (62, 63). A partir d'hydrocarbures polyéthyléniques, elle conduit à des cycles d'ordre 5 (64, 65, 66, 67) ou 6 (64, 68, 69) et rarement d'ordre 4 (70) ou 7 (71).

Ainsi VIOLA et coll. (72) ont obtenu le diméthyl-1,4 cyclohexadiène-1,3 à partir du diméthyl-3,5 hexadiène-3,5 ol-2 par passage sur Alumine à 350°. HUNTSMAN et coll. (68) ont réalisé la cyclisation thermique à 490° du méthyl-8 nonadiène-1,7 en méthyl-1 isopropényl-2 cyclohexane.

RESULTATS OBTENUS

Le traitement par l'acide polyphosphorique à 100° du méthyl-5 phényl-1 hexène-4 ol-1 conduit à un mélange complexe d'hydrocarbures (uniquement séparables par chromatographie en phase gazeuse), constitué de diméthyl-5,5 phényl-1 cyclopentène (XIII) de méthyl-1 phényl-3 cyclohexènes (XIV) et de méthyl-1 benzo-2,3 bicyclo [3-2-1] Octène (XV)



Nous aborderons successivement l'identification des hydrocarbures et l'étude de la cyclodéshydratation.

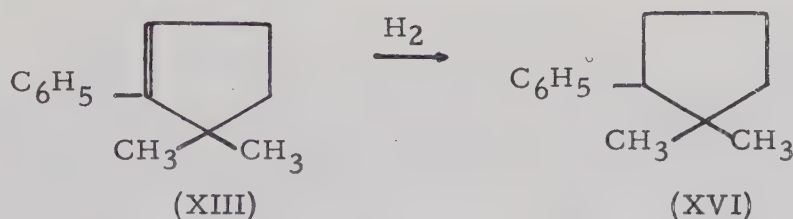
A - IDENTIFICATION DES HYDROCARBURES1/- Diméthyl-5,5 phényl-1 cyclopentène (XIII)

La structure conjuguée du composé est montrée par son spectre U.V.
($\lambda_m = 247 \text{ m}\mu$, $\epsilon_m = 11.600$).

La R.M.N. montre la présence d'un proton éthylénique sous forme de triplet vers 5,65 ppm ($J = 2,5 \text{ cps}$).

Le groupe gem-diméthyle se situe vers 1,2 ppm (singlet).
On remarque également un singlet (1,35 ppm) dû à un autre composé (environ 20 % du mélange) non décelé par chromatographie en phase gazeuse.

L'hydrogénation catalytique sous pression conduit au diméthyl-1,1 phényl-2 cyclopentane (XVI)



dont les deux méthyles sont nettement différenciés par la proximité du groupe phényle et apparaissent en deux singlets vers 0,6 et 0,95 ppm. (Spectre n° V page 111).

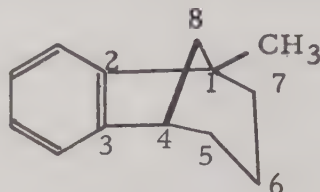
2/- Méthyl-1 phényl-3 cyclohexènes (XIV)

Les composés obtenus en mélange avec le diméthyl-5,5phényl-1 cyclopentène sont des isomères de position difficilement séparables et conduisent par hydrogénation catalytique aux méthyl-1 phényl-3 cyclohexanes cis et trans.

3/- Méthyl-1 benzo-2,3 bicyclo [3-2-1] octène (XV)

L'orthodisubstitution du cycle aromatique est confirmée par Infra-Rouge

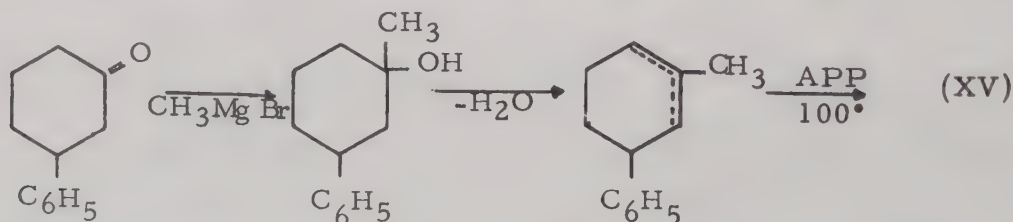
δ ($=CH$) = 755 cm^{-1} (Spectre n° 7, page 105) et par R.M.N. (Spectre n° VI page 111) (4 protons aromatiques vers 7 ppm. Le groupe méthyle apparaît en singulet vers 1,3 ppm. Le proton benzylique forme un quintuplet vers 3,05 ppm tandis que les protons en 5, 6, 7 et 8 se situent entre 1 et 2 ppm.



(XV)

L'hydrogénation catalytique menée sous 70 kg de pression indique le caractère non éthylénique du composé.

Cet hydrocarbure (XV) peut être obtenu lors du traitement acide méthyl-1 phényl-3 cyclohexènes isomères préparés selon la réaction :



B - ETUDE DE LA CYCLODESHYDRATATION

L'évolution des pourcentages des composés (XIII), (XIV) et (XV) a été étudiée par chromatographie en phase gazeuse en fonction du temps de chauffage à 100° . Les résultats du tableau 9 montrent une nette augmentation du composé bicyclique (XV) au détriment des méthyl-1 phényl-3 cyclohexènes isomères.

Il semble donc logique d'admettre la formation du dérivé bicyclique (XV) à partir des phényl-3 méthyl-1 cyclohexènes isomères (XIV).

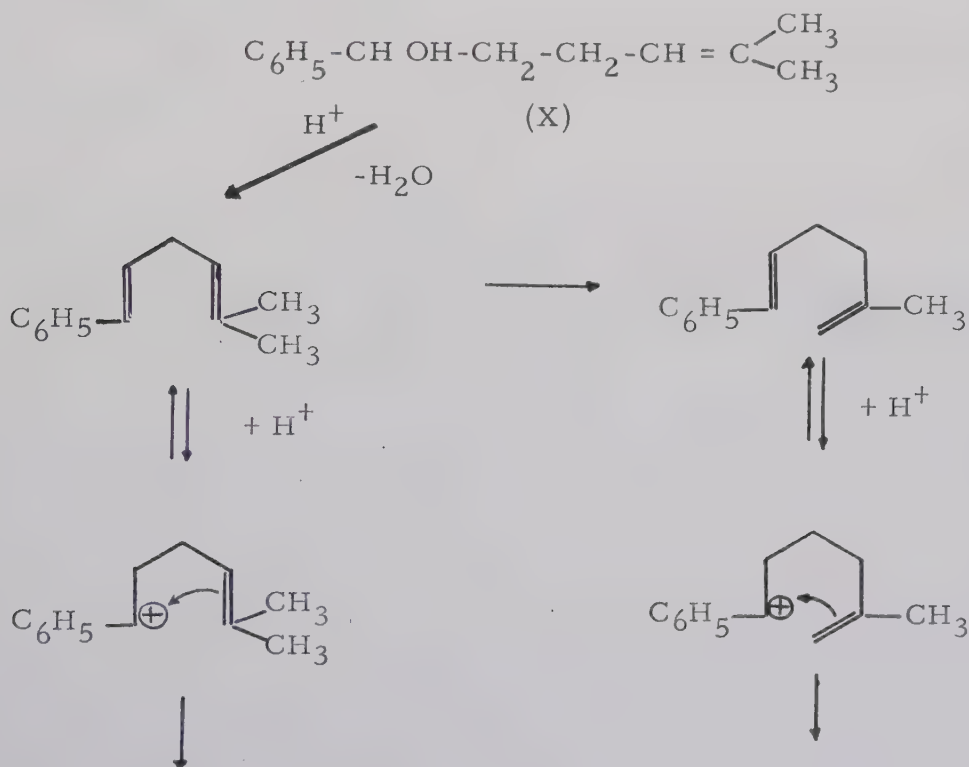
De telles cyclisations réalisées précédemment par COOK et HEWET (73) à partir de benzyl-cyclohexanols puis, par GROVES et SWAN (74) à partir de benzyl cyclopentanol, présentent des analogies avec la formation des bicyclo [2, 2, 2] octènes à partir des vinyl-4 cyclohexènes (75).

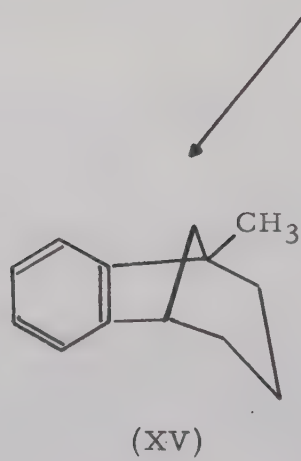
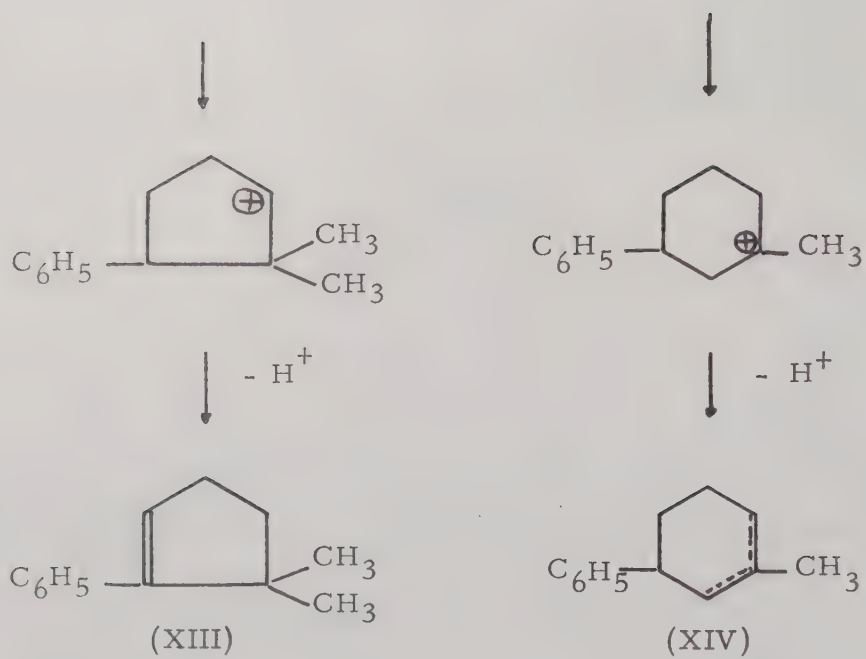
TABLEAU 9

Composés %	Temps de chauffage en minutes				
	30	45	60	90	120
(XIII)	22	26	25	29	24
(XIV)	58	29	30	20	19
(XV)	20	45	45	51	58

N.B. Le rendement global reste sensiblement constant.

La généralisation de cette réaction est en cours d'étude.
Il est possible d'expliquer les précédents résultats par le schéma suivant:





PARTIE EXPERIMENTALE

MODE OPERATOIRE

L'acide polyphosphorique est préparé en chauffant pendant 1h30 au bain-marie bouillant, un mélange d'acide orthophosphorique pur à 85 % (3 cm^3 par gramme d'alcool mis en réaction) et d'anhydride phosphorique (2,5 g par gramme d'alcool). Le mélange devient immédiatement brun rouge.

On ajoute alors l'alcool γ -éthylénique et on chauffe le temps nécessaire de 30 minutes à 120 minutes.

On verse le contenu du ballon sur glace et on neutralise par le carbonate de sodium. On extrait à l'éther et après traitement habituel, on élimine les goudrons par simple distillation.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

19 g (0,1 mole) de phényl-₁ méthyl-₅ hexène-₄ ol-₁ ont conduit après chauffage de 1 heure à 100° , à 9 g d'un mélange d'hydrocarbures ($E_{13} = 107-121^\circ$) - Rdt global : 52 %.

L'analyse chromatographique sur colonne Apiezon L à 230° a montré la présence de différents composés qui sont regroupés dans le tableau 10.

TABLEAU 10

Pic n°	Temps de rétention	FORMULE	POURCENTAGE
1	6 mn	Diméthyl-5,5 phényl-1 cyclopentène	25 %
2	7 mn	Méthyl-1 benzo-2,3 bicyclo [3, 2, 1] octène	45 %
3-4-5	8 mn 30s- 11 mn	Méthyl-1 phényl-3 cyclohexène et isomères	30 %

1/- Identification des Hydrocarburesa/ - Diméthyl-5,5 phényl-1 cyclopentène $C_{13}H_{16}$

Liquide huileux, incolore, odeur pénétrante, s'hydrate lentement et se polymérise à l'air

$$n_D^{25} = 1,5345$$

Analyse $C_{13}H_{16}$: Calc. % : C 90,64 H 9,36
Tr. 90,70 9,39

I.R. :

3 080 cm^{-1} , 3 040 cm^{-1} et 3 030 cm^{-1} :	ν (=CH)
1 600 cm^{-1} et 1 500 cm^{-1} :	ν (C=C) aromatique
760 cm^{-1} :	γ (=CH) aromatique
705 cm^{-1} :	γ noyau aromatique

U.V. : décrit dans la partie théorique (page 83)

R.M.N. décrit dans la partie théorique (page 83)

b/- Méthyl-1 Benzo-2,3 bicyclo [3-2-1] octène $C_{13}H_{16}$

Liquide huileux incolore, stable, odeur pénétrante.

$$n_D^{25} = 1,5342$$

Analyse $C_{13}H_{16}$:	Calc. % :	C	90,64	H	9,36
	Tr.		90,58		9,43

I.R. : (Spectre n° 7 , page 105)

On note la bande caractéristique d'une orthodisubstitution

755 cm^{-1} : γ (=CH)

R.M.N. : (Spectre n° VI , page 111) décrit dans la partie théorique
(page 84)

Preuve de Structure

- Oxydation par l'acide nitrique

Utilisant la méthode de COOK et HEWET (73), 172 mg d'hydrocarbures ont été traités pendant 5 heures en tube scellé en présence de 3 cm^3 d'une solution d'acide nitrique (15 cm^3 d'eau et 7 cm^3 de HNO_3 -d = 1,42) On extrait à l'éther pour éliminer l'hydrocarbure n'ayant pas réagi , après être passé en milieu alcalin. On concentre la solution aqueuse et on passe à nouveau en milieu acide.

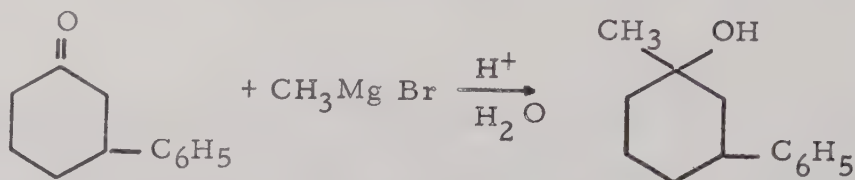
Il précipite environ 10 mg d'un produit blanc. Rdt = 5 % .
En trop faible quantité, il n'a pu être recristallisé, mais seulement séché

F = 189°C .

Le spectre I.R. effectué en pastille de K Br est superposable avec celui de l'acide orthophtalique commercial.

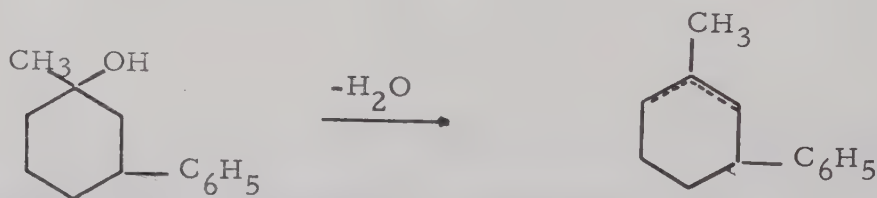
- Synthèse du bicyclic

Partant de la phényl -3 cyclohexanone (3 g) , nous avons fait réagir le magnésium de l'iodure de méthyle (2,7 g)



L'alcool correspondant, le phényl-3 méthyl-1 cyclohexanol-1 n'a pu être isolé par suite de sa déshydratation en cours de distillation.

Finalement nous avons obtenu 2 g d'un mélange d'hydrocarbures en $C_{13}H_{16}$; Rdt = 60 %



Méthyl-1 phényl-3 cyclohexène et isomère $C_{13}H_{16}$

$E_{17} = 128^\circ$

$n_D^{25} = 1,5370$

Analyse $C_{13}H_{16}$:	Calc. % :	C	90,64	H	9,36
	Tr.		90,81		9,28

Le spectre I.R. (spectre n° 8 , page 105) confirme la structure.

La chromatographie en phase gazeuse sur colonne Apiezon à 200° montre la présence de deux produits qui sont certainement les 2 isomères de position de la double liaison.

Le mélange obtenu (2 g) , après traitement pendant 1 heure à 100° par l'acide polyphosphorique conduit à 800 mg (Rdt = 40 %) , d'un hydrocarbure dont l'analyse ($C_{13}H_{16}$), le spectre Infra-rouge et le spectre de R.M.N. sont identiques à ceux du méthyl-1 benzo-2,3 bicyclo [3,2,1] octène.

Après distillation on récupère 14 g d'un mélange d'hydrocarbures
($E_{12} = 107-117^\circ$)

Les hydrocarbures ont été séparés par chromatographie préparative en phase gazeuse sur colonne Silicone Rubber SE 30 à 30 % de 6m de long à 200°, et sont groupés dans Tableau 11 .

TABLEAU 11

Pic n°	Temps de rétention	Formule	Pourcentage
1	22 mn	Méthyl- ₁ benzo- _{2,3} bicyclo [3, 2, 1] octène	46 %
2	22mn 30 s	Diméthyl- _{1,1} phényl- ₂ cyclopentane	24 %
3	26 mn	Méthyl- ₁ phényl- ₃	30 %
4	27 mn	Cyclohexane <u>cis</u> + <u>trans</u>	

a/- Diméthyl-_{1,1} phényl-₂ cyclopentane (Pic n°2)

Liquide huileux, incolore.

$$n_{\text{D}}^{25} = 1,5192$$

Analyse	$C_{13}H_{18}$	Calc. %	C	89,59	H	10,41
		Tr.		89,62		10,28

I.R. : (Spectre n°9 page 105) : Le spectre montre de façon très nette la monosubstitution aromatique

$$\begin{array}{lcl} 765 \text{ cm}^{-1} & = & \delta \text{ (=CH)} \\ 705 \text{ cm}^{-1} & = & \delta \text{ (noyau aromatique)} \end{array}$$

R.M.N. : Le spectre est décrit dans la partie théorique (page 83)

b/- Méthyl-1 phényl-3 cyclohexane cis + trans
(Pics n°3 et 4)

Liquide huileux, incolore.

$$n_D^{25} = 1,5180$$

I.R. : Identique à celui du composé obtenu dans la première partie (page 28).

Il se présente également sous la forme de 2 isomères stéréochimiques cis + trans .

Analyse	$C_{13}H_{18}$	: Calc. % :	C	89,59	H	10,41
		Tr.		89,47		10,37

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Dans le présent travail, nous avons observé qu'en phase vapeur sur alumine à 300°, les cétones γ -éthyléniques du type $R_1 - CO - CH(R_2) - CH_2 - C(R_3) = C(R_4, R_5)$ se cyclodéshydratent :

- en cyclohexadiènes substitués, qui par dismutation conduisent aux dérivés benzéniques
- en cyclopentadiènes substitués dans le cas où la double liaison est tétrasubstituée.

Nous avons étudié le comportement des alcools secondaires γ -éthyléniques en phase vapeur sur différents catalyseurs et à différentes températures :

- sur Alumine à 300°, les alcools γ -éthyléniques subissent la déshydratation en diènes. La déshydratation est toujours suivie d'une isomérisation qui conduit à un mélange complexe de diènes. Nous n'avons pas mis en évidence une isomérisation du squelette
- sur Silice-Alumine, les essais effectués avec le Méthyl-6 heptène-5 ol-2 ont montré que selon les conditions expérimentales, on pouvait obtenir :
 - la cyclisation en tétrahydropyranne à 120°
 - l'isomérisation en cétone saturée à 180°
 - la déshydratation en diènes et l'aromatisation à des températures plus élevées.

Enfin la cyclodéshydratation du méthyl-5 phényl-1 hexène-4 ol-1 par l'acide polyphosphorique à 100°, conduit à un mélange d'hydrocarbures aryl-cyclopenténique et arylcyclohexénique, ce dernier par cyclisation intramoléculaire conduisant au méthyl-1 benzo-2,3 bicyclo [3, 2, 1] octène.

Cette réaction doit constituer une nouvelle synthèse des dérivés bicyclo-octaniques du type [3, 2, 1] .

DONNEES TECHNIQUES

SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE.

Les Spectres I.R. ont été effectués en film sur un appareil PERKIN-ELMER , modèle 237 B .

SPECTROGRAPHIE ULTRAVIOLETTE .

Les Spectres ultraviolets ont été réalisés sur un appareil BECKMAN, type DB.
La précision sur la mesure de la longueur d'onde maximale d'absorption est de $\pm 1 \text{ m}\mu$.
La précision sur la mesure du coefficient d'extinction molaire est d'environ 5 %.

SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

Les Spectres ont été effectués, en solution dans le tétra - chlorure de carbone , la référence interne étant le tétraméthylsilane.
Les déplacements chimiques sont donnés en valeur de δ par rapport au T.M.S. Les constantes de couplages sont exprimées en cycles par seconde.
Ces Spectres ont été effectués sur un appareil VARIAN, type A-60 A.

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE VAPEUR.

Les études analytiques ont été réalisées sur un appareil PERKIN-ELMER, type F₁₁ , à détecteur à ionisation de flamme .

Les séparations chromatographiques ont été faites grâce à un appareil AEOROGRAPH , type A 700 .

Le débit d'hydrogène a été fixé à 200 ml/mn.

LISTE DES ABREVIATIONS UTILISEES
EN SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE

- ν : vibration de valence
- δ : vibration de déformation
- δ_{as} et δ_s : vibration de déformation asymétrique et symétrique
- β : vibration de déformation dans le plan
- γ : vibration de déformation en dehors du plan
- δ' : vibration de déformation du squelette .

SPECTRES INFRAROUGES

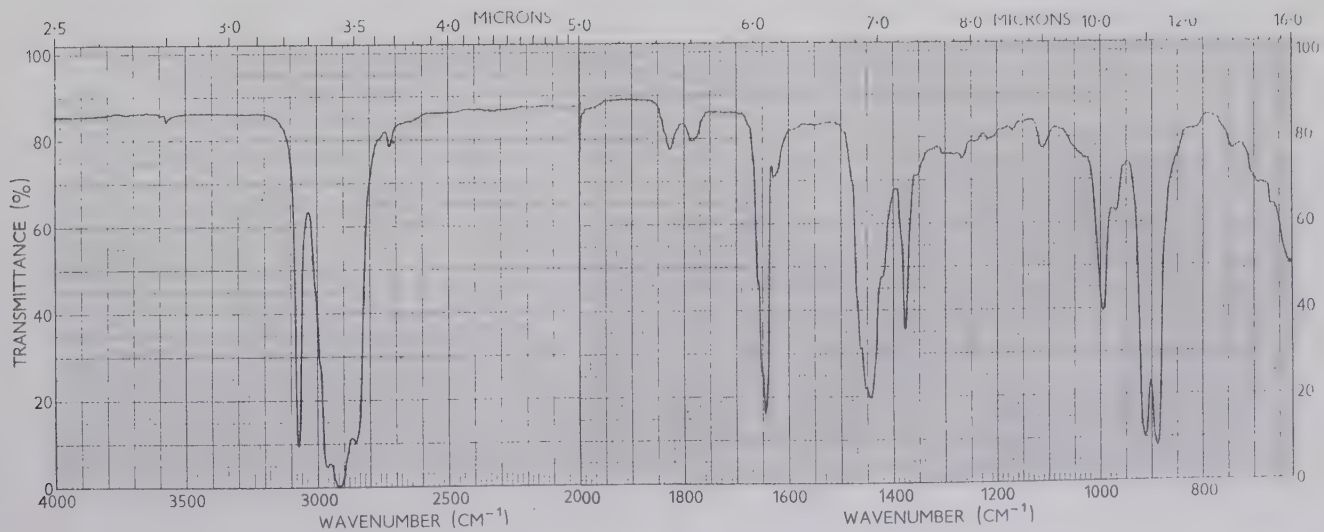
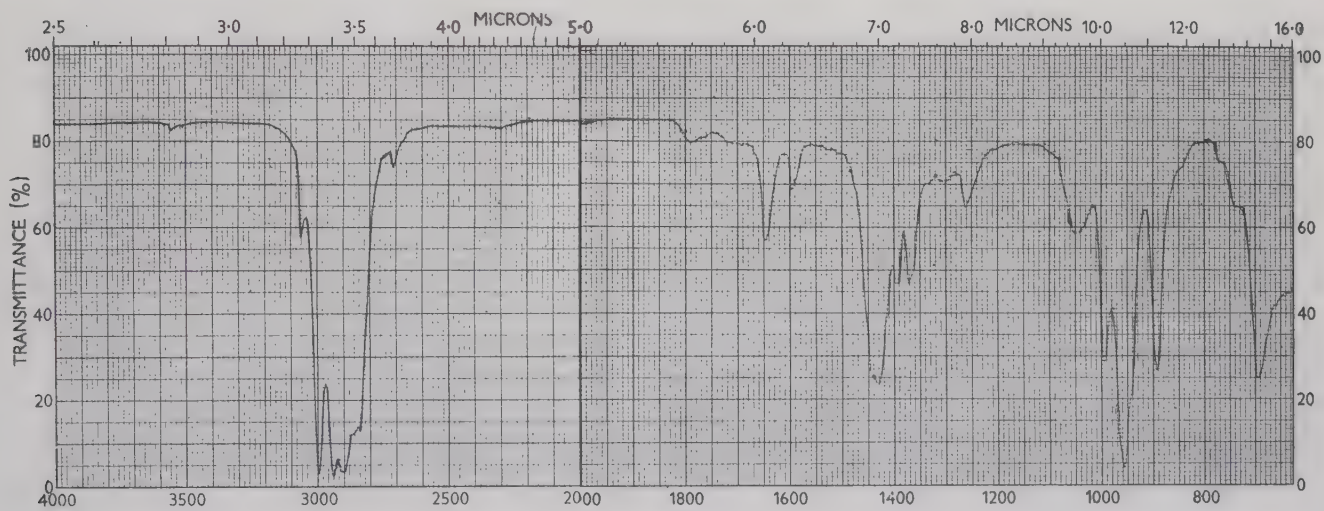
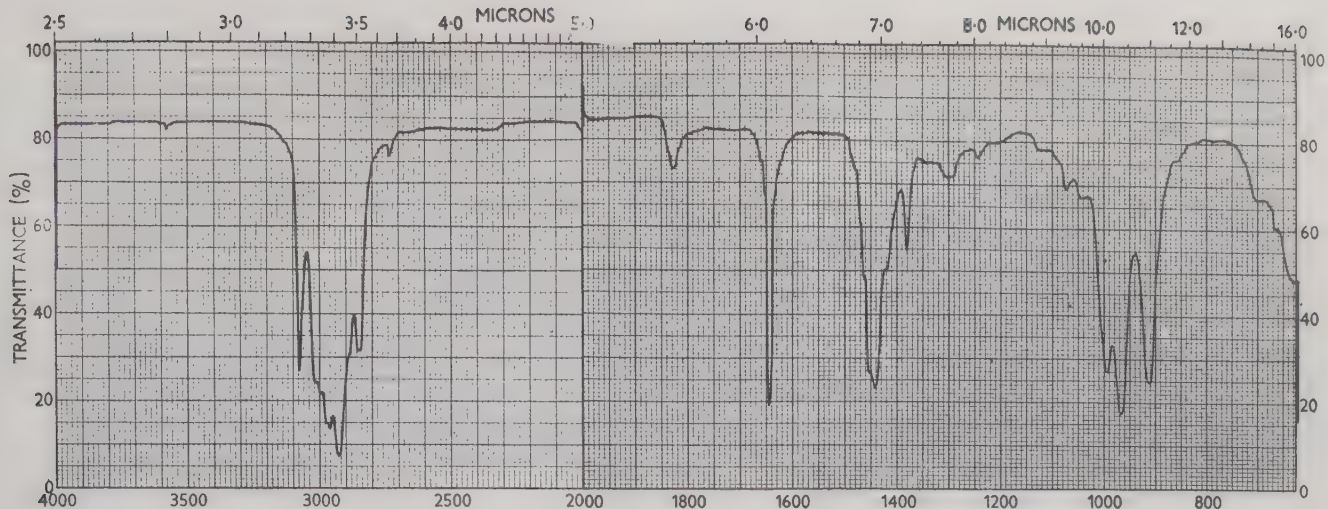
SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

SPECTRES I.R.

Spectre N° 1 - Heptadiène-_{1,5} trans.

Spectre N° 2 - Heptadiène-_{2,5} (3 isomères)

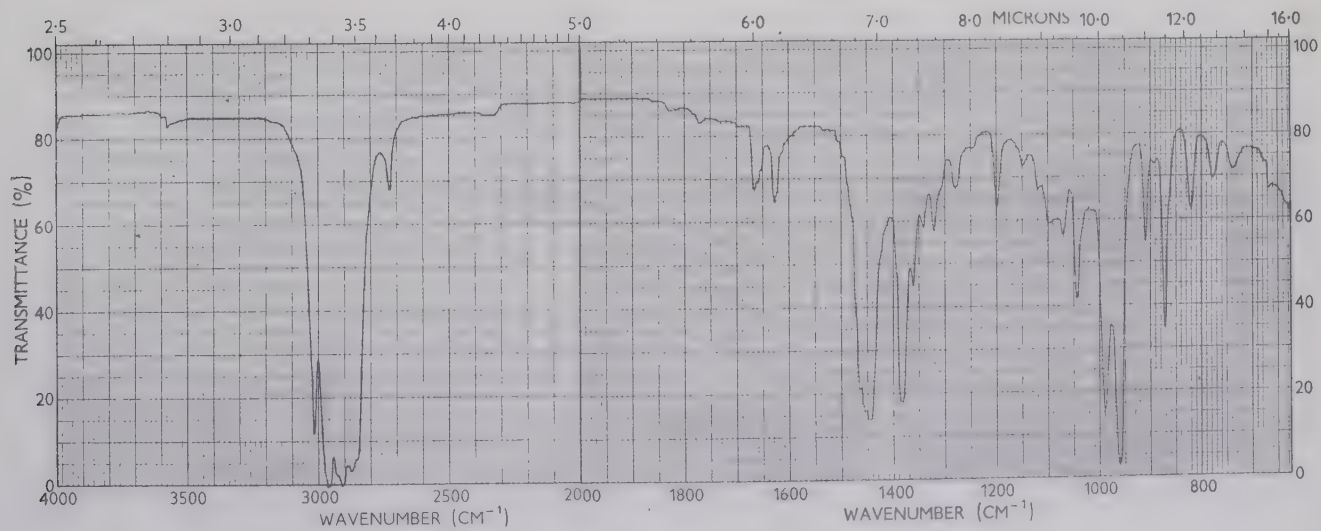
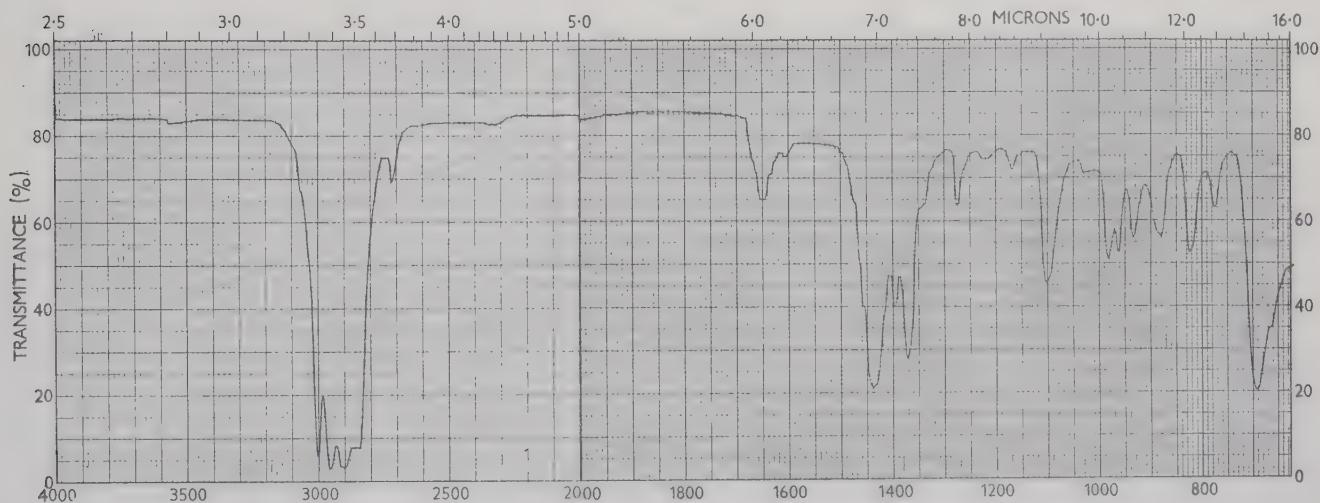
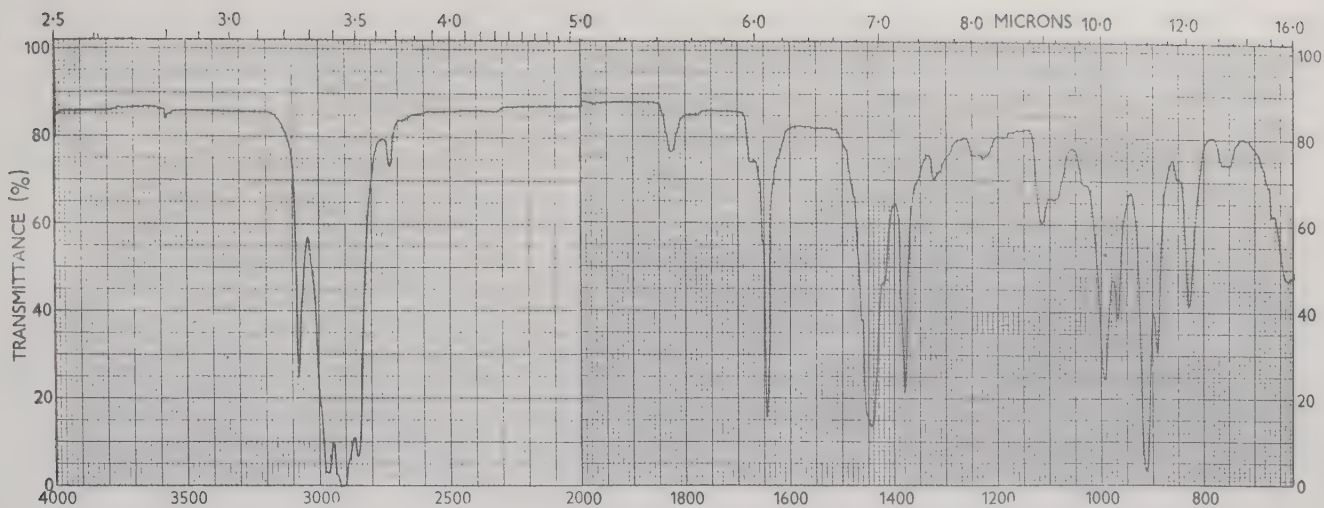
Spectre N° 3 - Méthyl-₂ heptadiène-_{1,6}



Spectre N° 4 - Méthyl-₆ heptadiène-_{1,5}

Spectre N° 5 - Méthyl-₂ heptadiène-_{2,5} cis

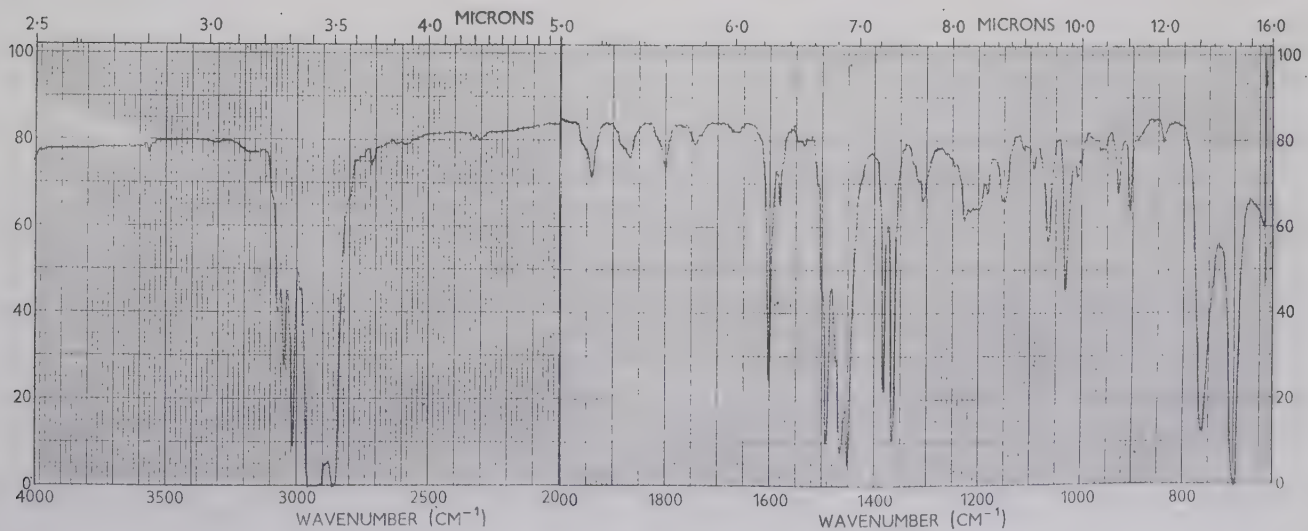
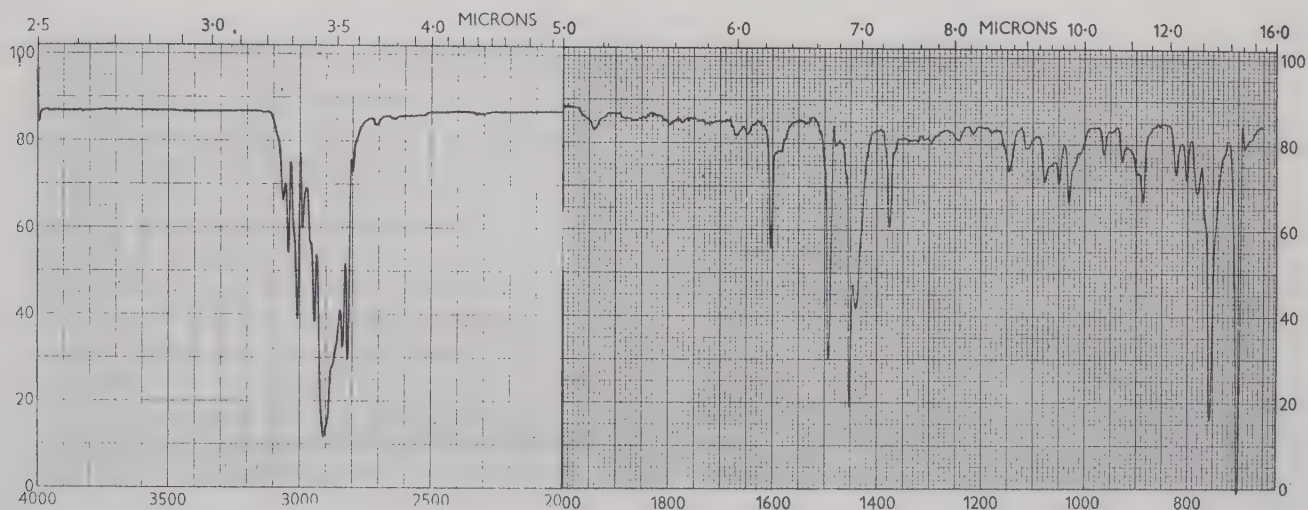
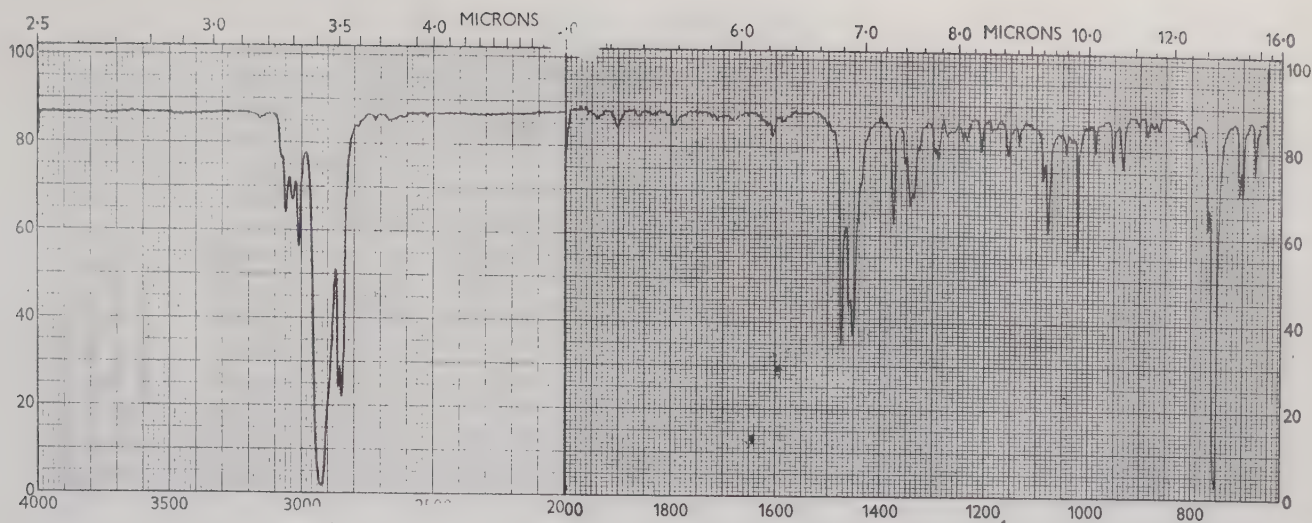
Spectre N° 6 - Méthyl-₂ heptadiène-_{2,4} trans



Spectre N° 7 - Méthyl-₁ benzo-_{2,3} bicyclo [3,2,1] octène

Spectre N° 8 - Méthyl-₁ phényl-₃ cyclohexène et
Méthyl-₁ phényl-₅ cyclohexène

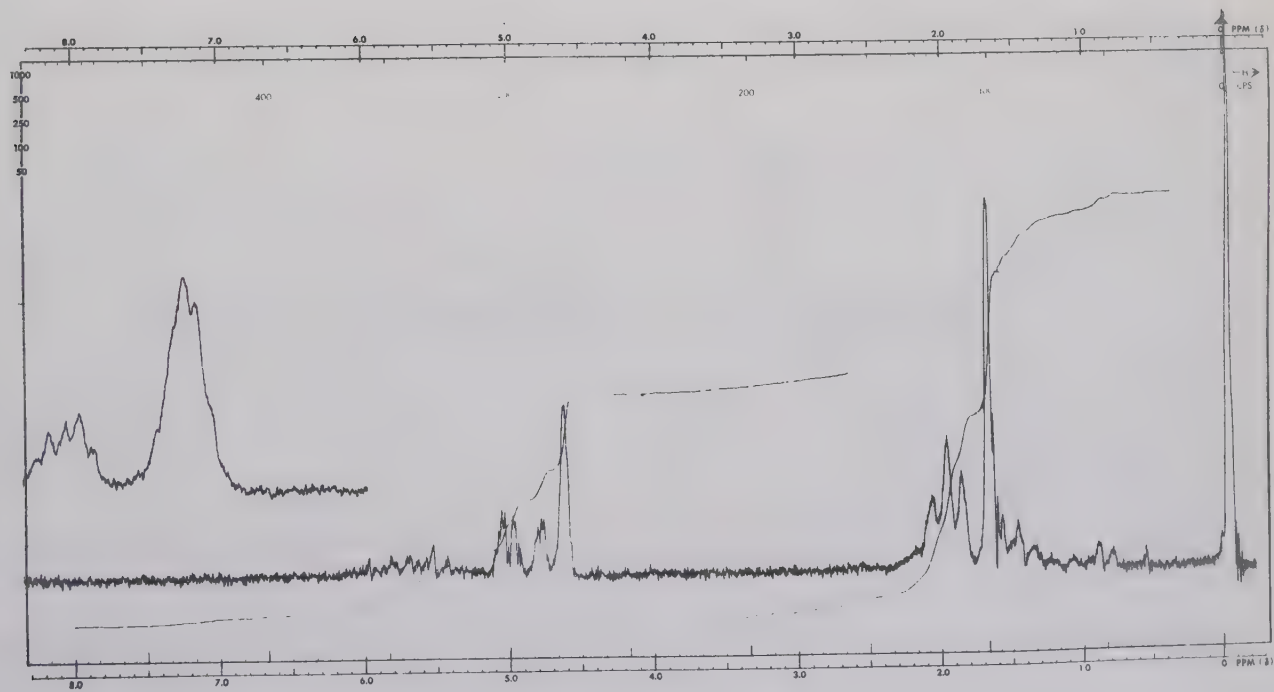
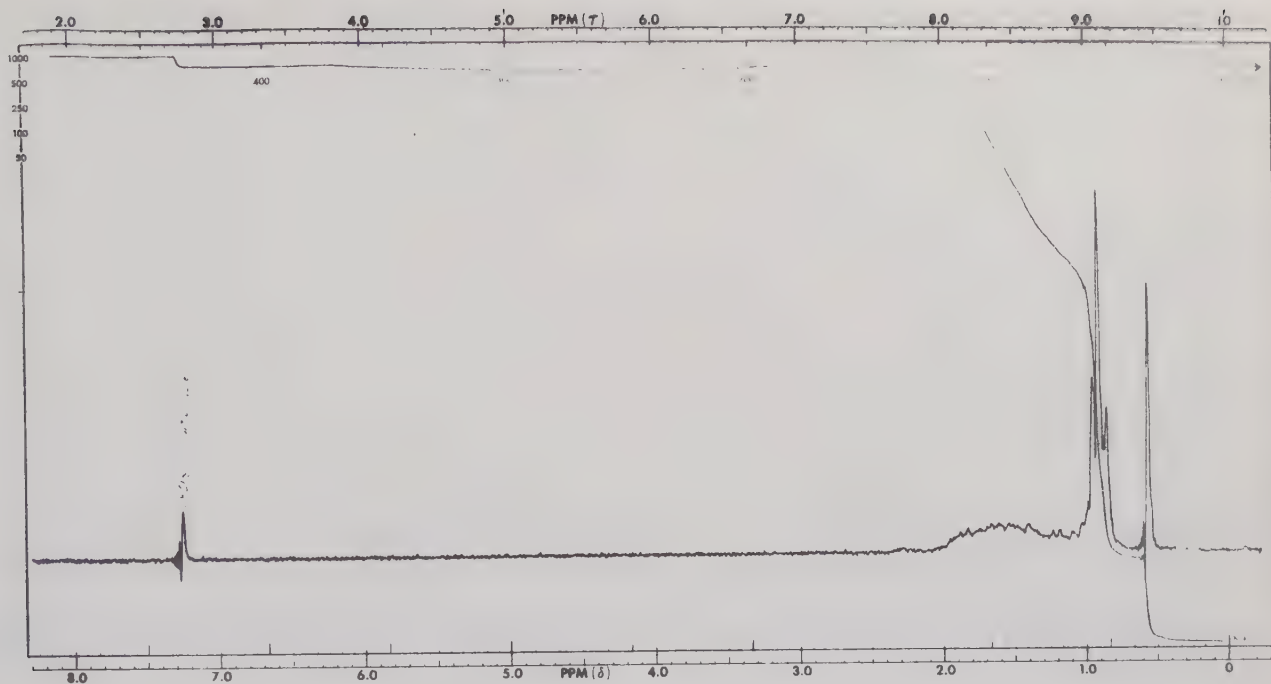
Spectre N° 9 - Diméthyl-_{1,1} phényl-₂ cyclopentane



SPECTRES DE R.M.N.

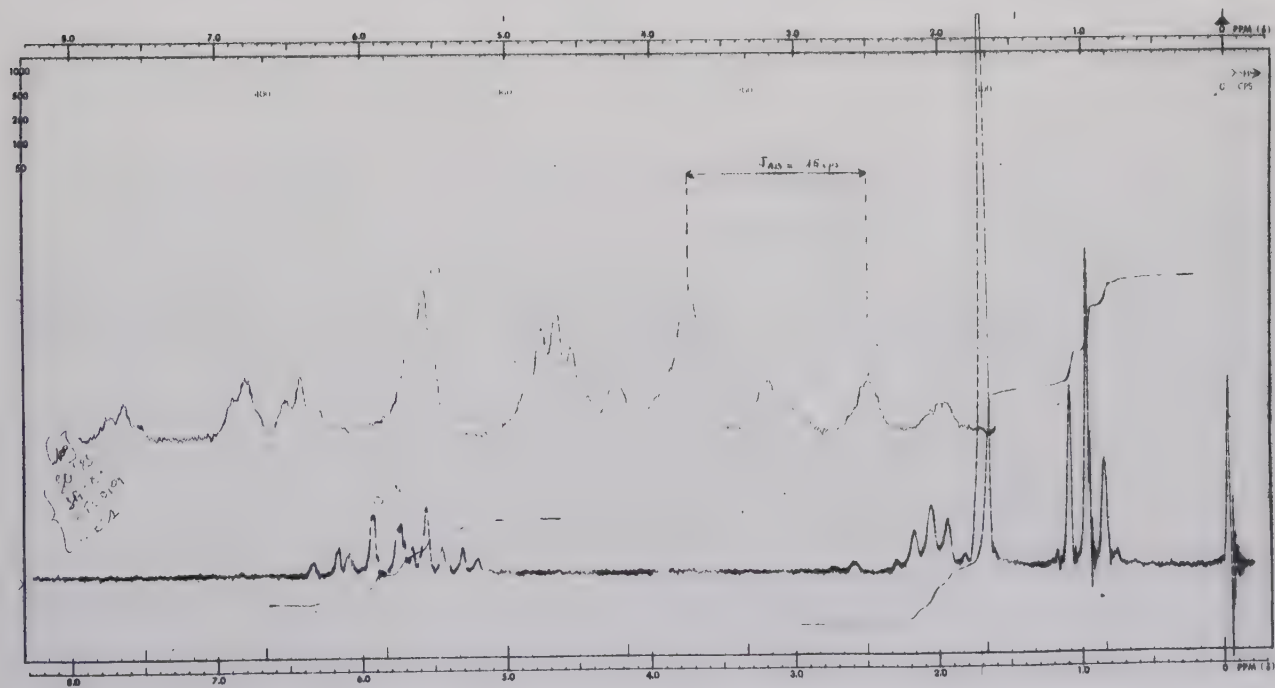
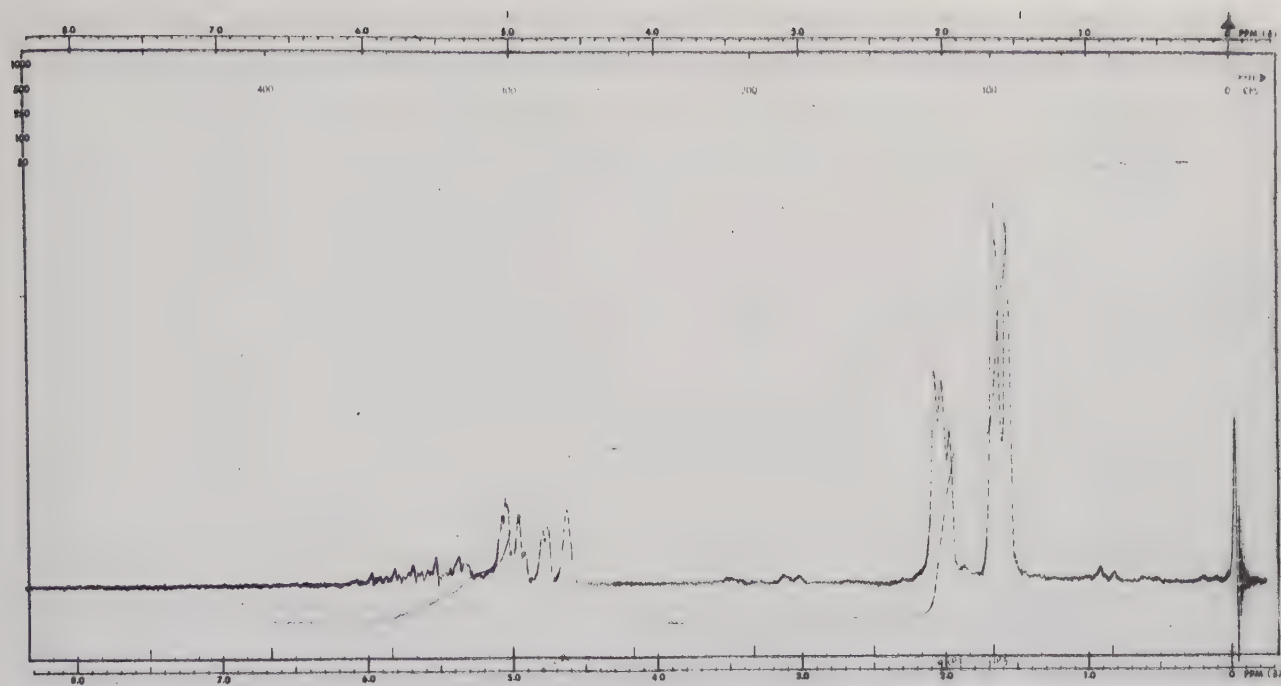
Spectre N° I - Tétraméthyl-_{1,1,2,5} cyclopentane cis

Spectre N° II - Méthyl-₂ heptadiène-_{1,6}



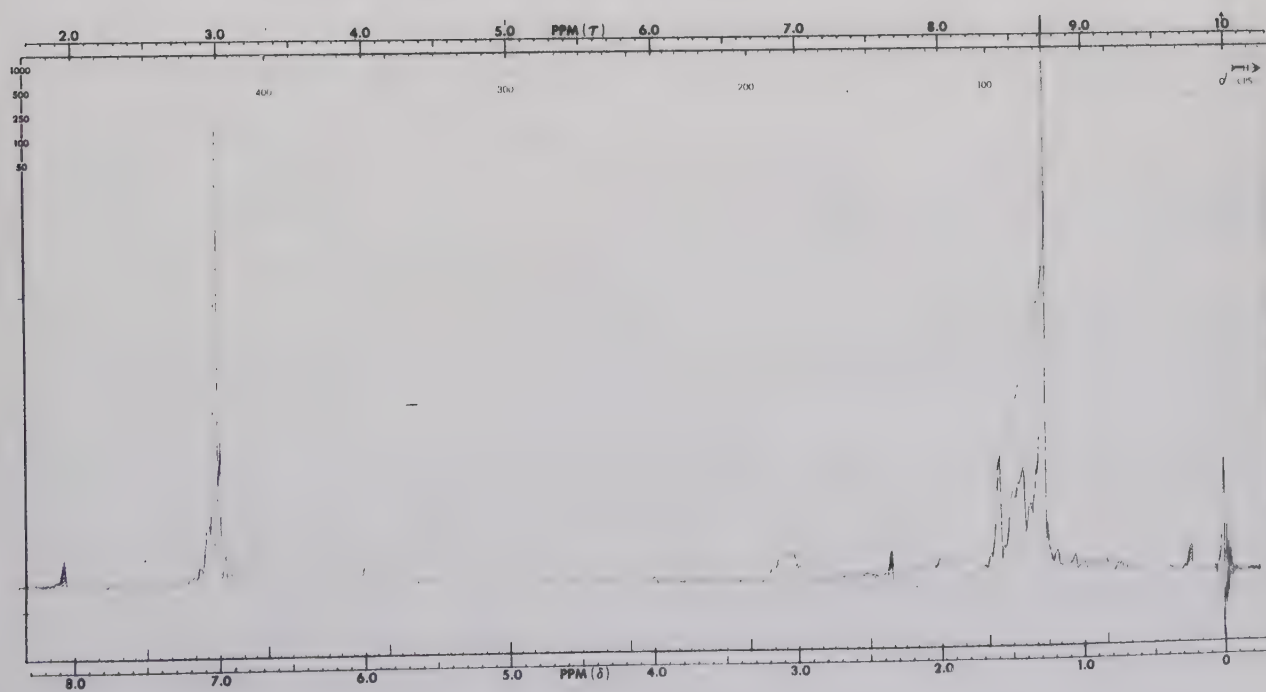
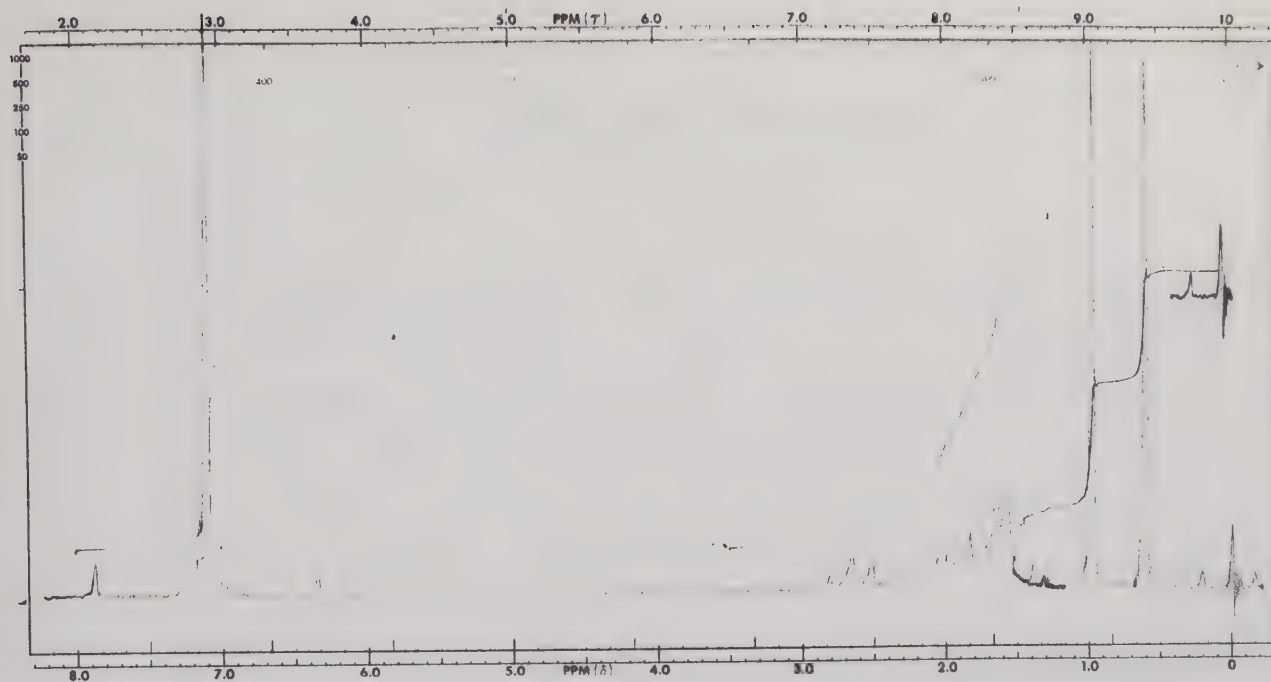
Spectre N° III - Méthyl-₆ heptadiène-_{1,5}

Spectre N° IV - Méthyl-₂ heptadiène-_{2,4} trans



Spectre N° V - Diméthyl-_{1,1} phényl-₂ cyclopentane

Spectre N° VI - Méthyl-₁ benzo-_{2,3} bicyclo [3,2,1] octène



INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- 1 - I.N. NAZAROV et Coll., Dokl.Akad.Nauk. S.S.S.R., 1957, 114, 331, Chem.Abstr. 1958, 52, 247 d .
- 2 - J. COLONGE, G. DESCOTES et R. MUGNIER, Bull.Soc.Chim., 1965, 32, 2733-2738 .
- 3 - M.F. CARROL, J. Chem.Soc., 1940 , p. 704
1940 , p.1266
1941 , p. 507
- 4 - J. COLONGE et J.C. BRUNIE, Bull.Soc.Chim., 1963, 30, 42.
- 5 - W. KIMEL et A. COPE, J.Amer.Chem.Soc., 1943, 65, 1992 .
- 6 - R. BERTHOLD , Ber., 1957, 90, 793 .
- 7 - A. VERLEY, Bull.Soc.Chim., 1897, 17 (3) , 175 .
- 8 - A.W. CROSSLEY et N. RENOUF, J.Chem.Soc., 1909, 95, 930 .
- 9 - O. WALLACH, Ann.Chem., 1913, 395, 74 .
- 10 - J. MEINWALD et R.F. GROSSMAN, J.Amer.Chem.Soc., 1956, 78, 992 .
- 11 - A.F. THOMAS et M. STOLL, Chem.and Ind., 1963, 36, 1491.
- 12 - V.N.I. IPATIEFF et C. BLIN, (U.O.P.Co), U.S. 2.425.096- 1947
Chem. Abstr. 1948, 42, 595 c.
- 13 - I.N. KAMENSKAYA, Trudy Vsesoyuz. Nauch. - Issledovatel. Inst.
po Perarabotke Slantsev., 1954, N°2, 269.93 .
Chem.Abstr. 1959, 53, 170146 .
- 14 - T.V. NIZOVKINA, L.I. STRIGINA et I.M. STROIMAN (State Univ.,
Leningrad). Zh. obshch. Khim., 33 (11), 3488-93 , 1963
Chem. Abstr. 1964, 60, 7941 h .
- 15 - J.C. MARTIN, Thèse LYON, 1966, p.46 .

- 16 - R. MUGNIER, Thèse LYON, 1965, p.83 .
- 17 - L.E. SCHNIEPP et H.H. GELLER, J.Amer.Chem.Soc., 1946, 68, 1646.
- 18 - D.M. COWAN, G.H. JEFFERY et A.J. VOGEL, J.Chem. Soc., 1939, p. 1862-1865 .
- 19 - R. ADAMS et J.R. MARSHALL, J.Amer.Chem.Soc., 1928, 50, 1970.
- 20 - G.F. WOODS et Coll., J.Amer.Chem.Soc., 1949, 71, 2028.
- 21 - H.A. SZYMANSKI, Interpreted Infrared Spectra, vol.1, p.140, 1964 .
- 22 - J. LINSKY, J.Amer.Chem.Soc., 1950, 72 , 4257.
- 23 - L.M. JACKMAN, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry (Pergamon Press), 1959, p. 116 .
- 24 - G. MAVEL, Théorie Moléculaire de la Résonance Magnétique Nucléaire (DUNOD), 1966, p. 144.
- 25 - C.F. WILCOX et M. MESIROV, J.Org.Chem., 1960, 25, 1841.
- 26 - R.B. WOODWARD, J.Amer.Chem.Soc., 1942, 64, 72 .
- 27 - F.C. GAULT et J.E. GERMAIN, Bull.Soc.Chim., 1959, 26 , 1365.
- 28 - F.C. WHITMORE , J.Amer.Chem.Soc., 1932, 54, 3274.
- 29 - A.L. HENNE et A.H. MATUSZAK, J.Amer.Chem.Soc., 1944, 66, 1649.
- 30 - B.C. ALSOP et D.A. DOWDEN, J.Chim.Phys., 1954, 51 , 678.
- 31 - H. PINES, J.Amer.Chem.Soc., 1961, 83, 2847.
- 32 - J.G.M. BREMNER, Research (London), 1948, 1 , 281 .
- 33 - P.H. EMMETT, Catalysis, 1960, VII. (Reinhold Publishing Corporation - New-York).
- 34 - S.M. KARPACHEVA et A.M. ROZEN, Doklady Akad.Nauk., S.S.S.R., 1960, 75 , 55.
- 35 - R.W. TAFT et Coll., J.Amer.Chem.Soc., 1955, 77, 1584 .

- 36 - H.P. LEFTIN et E. HERMANA, Third International Congress on catalysis (Amsterdam 20-25/7/64), vol. II, p. 1064 (North Holland publ. comp.).
- 37 - C. PREVOST, Bull. Soc. Chim., 1941, 8, 89-100.
- 38 - C. PREVOST, Ann. Chim., 1928, 10, 128.
- 39 - C. PREVOST, Ann. Chim., 1928, 10, 169.
- 40 - J.M. DUMOULIN, C.R. Acad. Sci., 1926, 182, 974.
- 41 - C. PREVOST, C.R. Acad. Sci., 1926, 182, 853.
- 42 - Yu. GORIN et V.S. IVANOV, Kataliz Vysshei Shkole, S.S.S.R., 1958, 2, 258 (Publié 1962).
Chem. Abstr., 1963, 59, 7 336 b.
- 43 - Yu. GORIN et Coll., Zhur. obshchei. Khim., 1958, 28, 169.
Chem. Abstr., 1958, 52, 12749 d.
- 44 - R.G.R. BACON et E.H. FARMER, J. Chem. Soc., 1937, 2, 1065.
- 45 - C. PREVOST et OU KIUN HOUE, C.R. Acad. Sci., 1938, 206, 1661.
- 46 - OU KIUN HOUE, Ann. Chim., 1940, 13, 196.
- 47 - R. PAUL, Bull. Soc. Chim., 1947, 10, 1699.
- 48 - R. Ya LEVINA et Coll., Zhur. obshchei. Khim., 1951, 21, 233,
Chem. Abstr., 1951, 45, 6990 g.
- 49 - T.G. DUPONT, R. DULOU et G. CHRISTEN, Bull. Soc. Chim. 1954, 21, 820.
- 50 - V. GRIGNARD, C.R. Acad. Sci., 1900, 130, 1322.
- 51 - C. PREVOST et M. LESPIEAU, C.R. Acad. Sci., 1925, 180, 675.
- 52 - J.E. DUBOIS et Cl. MOULINEAU, Bull. Soc. Chim., 1965, 32, 2198.
- 53 - N.F. CYWINSKI, J. org. chem., 1965, 30, 361.
- 54 - W. SMADJA, Ann. Chim., 1965, 10, 105.

- 55 - F.E. FRANCIS et S. YOUNG, J.Chem.Soc., 1898, 23 , 921 .
- 56 - L. CLARKE, J.Amer.Chem.Soc., 1909, 31 , 107 .
- 57 - A. KLAGES, Ber., 1907, 40, 1771 .
- 58 - R.K. HILL et R.M. CARLSON, J.Amer.Chem.Soc., 1965, 87, 2772 .
- 59 - O. WALLACH, Ann.Chem., 1893, 275, 171 .
- 60 - J.C. BRUNIE, Thèse LYON, 1965, p. 100 .
- 60bis- O. WALLACH, Ann., 1911, 381, 51 .
- 61 - M.T. BOGGERT, D. DAVIDSON et P.M. APPEL BAUM, J.Amer.Chem.Soc., 1934, 56 , 959 .
- 62 - M.T. BOGGERT, R. DAVIDSON, J. Amer.Chem.Soc., 1934, 56, 185 .
- 63 - R.O. ROBLIN, D. DAVIDSON et M.T. BOGGERT, J.Amer.Chem.Soc., 1935, 57 , 151 .
- 64 - P.G. STEVENS et S.C. SPALDING, J.Amer.Chem.Soc., 1949, 71, 1687 .
- 65 - H. PINES, N.E. HOFFMAN et V.N. IPATIEFF, J.Amer.Chem.Soc., 1954, 76, 4416 .
- 66 - W.D. HUNTSMAN et T.H. CURRY, J.Amer.Chem.Soc., 1958, 80, 2252 .
- 67 - W.D. HUNTSMAN, V.C. SOLOMON et D. EROS, J.Amer.Chem.Soc., 1958, 80, 5455 .
- 68 - W.D. HUNTSMAN et Coll., J.Org.Chem., 1962, 27, 1983 .
- 69 - A. VIOLA et Coll., U.S.P., 2.836.629 (27 Mai 1958) ; Chem.Abstr. 1958, 52 , 16251 d .
- 70 - K.C. CROWLEY, Proc.Chem.Soc., 1962, p.334 .
- 71 - A. DAESSLE, H. FABRE et H. SCHINZ, Helv.Chim.Acta, 1957, 40, 2278 .
- 72 - A. VIOLA et Coll., U.S.P., 2.836.630 (27 Mai 1958) ; Chem.Abstr. 1958, 52 , 16251 f.
- 73 - J.W. COOK et C.L. HEWET, J.Chem.Soc., 1936, 1 , 62 .

- 74 - L.H. GROVES et C.A. SWAN, J.Chem.Soc., 1951, 2, 871 .
- 75 - KEN-ICHI MORITA, MICHIO NI SHIMURA, et ZENNOSUKE SUZUKI,
J.Org.Chem., 1965, 30, 533 .



TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>PREMIERE PARTIE</u> : Préparation et cyclodéshydratation de cétones γ -éthyléniques sur Alumine	
<u>CHAPITRE I</u> - Préparation de cétones γ -éthyléniques	
Partie théorique	5
Partie expérimentale	8
<u>CHAPITRE II</u> - Cyclodéshydratation de cétones γ -éthyléniques en phase gazeuse sur Alumine	
Partie théorique	18
- Bibliographie	
- Résultats obtenus	14
I- Identification des hydrocarbures	15
II- Etude de la réaction de cyclodéshydratation	16
A. Influence des Substituants	
B. Influence des conditions expérimentales	17
- Mécanisme de la réaction	20
Partie expérimentale	22
<u>DEUXIEME PARTIE</u> : Réactions d'alcools secondaires γ -éthyléniques avec différents catalyseurs acides.	35
<u>CHAPITRE I</u> - Déshydratation catalytique d'alcools secondaires γ -éthyléniques sur Alumine	
Partie théorique	37
I. Généralités	

	Pages
A. Mécanisme réactionnel	
B. Cas des alcools éthyléniques	40
II. Résultats obtenus	41
A. Identification des diènes	
B. Etude des conditions expérimentales sur la réaction de déshydratation	44
Partie expérimentale	48
I . Obtention des alcools secondaires γ - éthyléniques	
II . Déshydratation catalytique d'alcools secondaires γ -éthyléniques	49
 <u>CHAPITRE II</u> - Réactions du Méthyl- ₆ heptène- ₅ ol- ₂ en phase vapeur sur un catalyseur à base de silice et d'alumine	
Partie théorique	71
I . - Généralités	
- Résultats obtenus	72
Partie expérimentale	79
 <u>CHAPITRE III</u> - Cyclodéshydratation d'alcool secondaire arylé γ -éthylénique	
Partie théorique	81
- Généralités	
- Résultats obtenus	82
A. Identification des Hydrocarbures	83
B. Etude de la cyclodéshydratation	84
Partie expérimentale	87

CONCLUSIONS GENERALES	93
DONNEES TECHNIQUES	95
LISTE DES ABREVIATIONS	97
SPECTRES I.R. ET DE R.M.N.	99
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	113

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

" ASPECT STEREOCHIMIQUE DE L'HYDROGENATION
DES CYCLES "

Vu :
Les Membres du Jury :

J. COLONGE
J. CHOPIN
G. DESCOTES
L. de MOURGUES

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Jean BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 7 Octobre 1966

Le Recteur ,
Président du Conseil de l'Université :

P. LOUIS

THEORY OF

THEORY OF

THEORY OF

THEORY OF

THEORY OF

THEORY OF

THEORY OF

